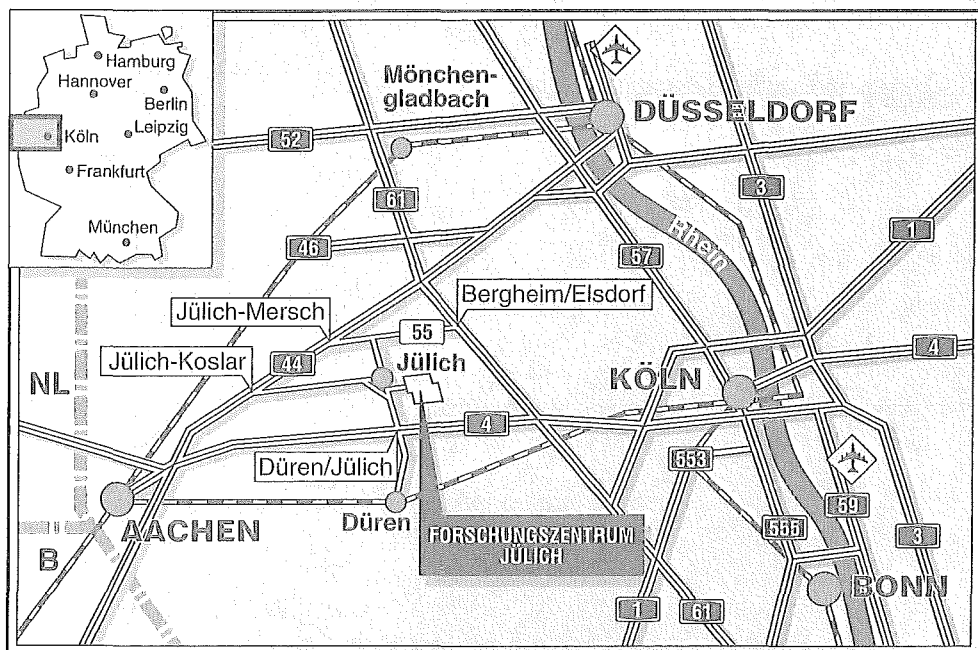


*Institut für Sicherheitsforschung
und Reaktortechnik*

**Untersuchungen zur Abtrennung von Iod-129
aus dem Filtermaterial AC 6120 im Hinblick
auf eine zukünftige Transmutation**

Giuseppe Modolo



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3119

ISSN 0944-2952

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jül-3119

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

**Untersuchungen zur Abtrennung von Iod-129
aus dem Filtermaterial AC 6120 im Hinblick
auf eine zukünftige Transmutation**

Giuseppe Modolo

Untersuchungen zur Abtrennung von Iod-129 aus dem Filtermaterial AC 6120 im Hinblick auf eine zukünftige Transmutation

Kurzfassung

von Giuseppe Modolo

Durch zukünftige Transmutation einiger ausgewählter langlebiger Radionuklide in kurzlebige bzw. stabile Nuklide ließe sich das Langzeitgefährdungspotential des radioaktiven Abfalls drastisch reduzieren. Voraussetzung ist allerdings eine weiterzuentwickelnde Wiederaufarbeitung mit dem Ziel einer verlustfreien Abtrennung der umzuwandelnden Radionuklide. Neben einigen Transuranelementen ist auch das langlebige Spaltprodukt Iod-129 ein potentieller Kandidat für die Transmutation. In diesem Bericht wird zunächst das Verhalten von Iod-129 und dessen Verteilung im Brennstoffkreislauf zusammenfassend dargestellt. Es zeigt sich, daß nach dem heutigen Stand der Wiederaufarbeitungstechnik das in den abgebrannten Brennelementen enthaltene Iod vollständig in das Auflöserabgas überführt wird und effizient an Silbernitrat-imprägnierte Kieselsäure (AC 6120) adsorbiert werden kann. Experimentelle Untersuchungen zeigen, daß es mit Hilfe einfacher chemischer Verfahren gelingt, das Iod wieder quantitativ (> 99 %) von der Adsorptionsmatrix abzutrennen. Die sich daraus ergebenden Möglichkeiten einer Targetgewinnung für die Transmutation werden diskutiert.

Investigations on the Separation of Iodine-129 from Filter Material AC 6120 in View of Future Transmutation

Abstract

by Giuseppe Modolo

Future transmutation of some selected long-lived radionuclides into short-lived and stable nuclides could drastically reduce the long-term radiotoxicity of radioactive waste. However, this will require further development of the reprocessing technology with the aim of a loss-free separation of the radionuclides to be transformed. In addition to several minor actinides the long-lived fission product I-129 is of the greatest relevance for future transmutation. This study first describes the behaviour and distribution of I-129 in the fuel cycle. According to the present state of the art in reprocessing technology, the I-129 contained in spent fuel elements can be completely transferred into the dissolver off-gas and efficiently adsorbed on silver-nitrate-impregnated silica (AC 6120). For future transmutation, the I-129 should again be separated selectively and as completely as possible from the AC 6120 adsorption matrix. Experimental studies show that a quantitative recovery (> 99 %) of the iodine is possible by simple chemical processes /56/. The resultant possibilities of producing a target for transmutation are being discussed.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	3
1.1. Ziel der Arbeit	5
2. Allgemeines und Grundlagen	5
2.1. Grundlagen zur Transmutation	5
2.2. Bildung und Freisetzung von Iod in Kernreaktoren	8
2.3. Verhalten von Iod in der Wiederaufarbeitung	10
2.3.1. Entfernung von Iod aus dem Auflöserabgas	12
2.3.1.1. Die alkalische Wäsche	12
2.3.1.2. Mercurex-Prozeß	13
2.3.1.3. Iodox-Prozeß	14
2.3.1.4. Adsorption an festen Sorptionsmaterialien	15
2.3.2. Bilanzierung von ^{129}I in der Wiederaufarbeitung	18
3. Experimentelle Arbeiten	20
3.1. Versuchsanlagen und Versuchsdurchführung	20
3.1.1. Iodsorptionsmittel AC 6120	20
3.1.2. Dynamische Beladung von AC 6120 mit Iod	21
3.1.2. Reduktion mit Wasserstoff	22
3.1.3. Extraktion von iodbeladenem AC 6120 mit Na_2S - bzw. N_2H_4 -Lösung	22
3.1.4. Iodatbestimmung	23
3.1.5. Thermoanalyse	23
3.1.6. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	23
3.1.7. Ionenchromatographie (IC)	23
3.2. Ergebnisse und Diskussion	26
3.2.1. Adsorption von Iod an AC 6120	26
3.2.2. Thermogravimetrische Untersuchungen	27
3.2.3. Abtrennung von Iod aus beladenem AC 6120 durch Na_2S -Extraktion	28
3.2.4. Abtrennung von Iod aus beladenem AC 6120 durch N_2H_4 -Extraktion	29
3.2.5. Abtrennung von Iod aus beladenem AC 6120 durch H_2 -Reduktion	30
3.3. Schlußfolgerung	34
4. Literatur	34

1. Einleitung und Problemstellung

Wie bei der konventionellen Energieerzeugung aus fossilen Energieträgern entstehen auch bei der Nutzung der Kernenergie Abfälle, insbesondere radioaktive Reststoffe, die nach dem Atomgesetz entsorgt werden müssen. Die abgebrannten Brennelemente aus Kernkraftwerken enthalten neben Uran und Plutonium auch höhere Aktiniden und Spaltprodukte, welche in den Brennstoffen eingeschlossen sind. Für die Entsorgung der abgebrannten Brennelemente werden heutzutage zwei Entsorgungskonzepte verfolgt:

- die Wiederaufarbeitung, d.h. Rückführung von Pu und U in den Kernbrennstoffkreislauf mit anschließender Konditionierung und Endlagerung der radioaktiven Abfälle oder
- die direkte Endlagerung, d.h. Konditionierung der Brennelemente, Zwischenlagerung der Endlagergebinde und deren Endlagerung in tiefen geologischen Formationen.

In neuester Zeit diskutiert man eine weitere Entsorgungsstrategie, mit dem Ziel der Vernichtung der radioaktiven Abfallmengen durch Transmutation /1, 2/. Das Konzept der Transmutation beruht auf einer Umwandlung der langlebigen radiotoxischen Nuklide in kurzlebige bzw. stabile Isotope mit Hilfe kernphysikalischer Prozesse, so daß durch Verbringen des restlichen kurzlebigen nuklearen Abfalls ins Endlager dessen Gefährdungspotential deutlich reduziert werden kann. Voraussetzung ist allerdings eine weiterzuentwickelnde Wiederaufarbeitung, die neben der Pu-U-Rezyklierung eine effiziente Abtrennung der zu transmutierenden Radionuklide beinhaltet. Für eine zukünftige Transmutation besitzen neben einigen Transuranelementen die langlebigen Spaltprodukte ^{99}Tc und ^{129}I die größte Relevanz.

Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes sind in Abbildung 1 die zeitlichen Verläufe der Gefährdungspotentiale eines abgebrannten DWR-Brennstoffs dargestellt, die nach der direkten Endlagerung, nach heutiger Wiederaufarbeitung und schließlich einer nahezu verlustfreien Wiederaufarbeitung erhalten werden. Zusätzlich ist zum Vergleich als Bezugsgröße das Gefährdungspotential derjenigen Menge U-Brennstoffs dargestellt, die tatsächlich in den Reaktor eingesetzt wird. Über die Definition des Gefährdungspotentials sowie der Bezugsgröße ist in /3/ ausführlich berichtet worden.

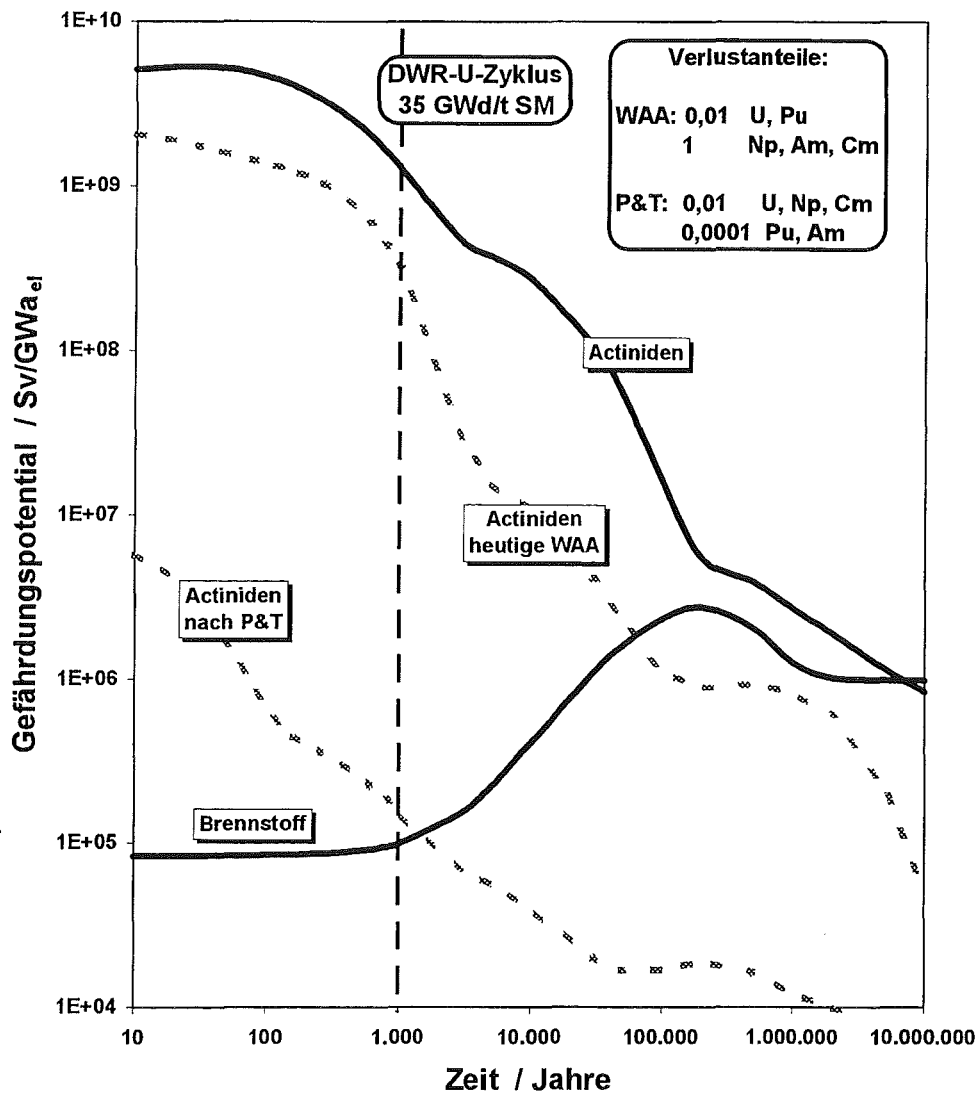


Abbildung 1: Zeitverlauf der Gefährdungspotentiale durch Ingestion von endgelagertem Brennstoff als Funktion der Abtrenngüte /3/

WAA = Wiederaufarbeitung

P&T = Partitionierung & Transmutation

Wird das Ziel verfolgt, einen allein durch technische Barrieren sichergestellten Abschluß der radioaktiven Produkte von der Biosphäre zu erreichen, um vom geologischen Einschluß unabhängig zu sein, so müssen die Lagerzeiten bis zum Erreichen des Vergleichsniveaus wesentlich kürzer sein. Man erkennt, daß das Vergleichsniveau durch direkte Endlagerung erst nach ca. 10^7 Jahren und durch Wiederaufarbeitung erst nach 10^5 Jahren erreicht wird. Geht man dagegen von einer Wiederaufarbeitung mit anschließender Abtrennung einiger Aktiniden und Spaltprodukte aus, die lediglich geringe Verluste zuläßt, kann das Vergleichsniveau bereits nach 1000 Jahren erreicht werden. Abtrennraten von mehr als 99 % sind Voraussetzung für einen Erfolg dieser Technologie. Dies impliziert jedoch eine Vernichtung der abgetrennten Stoffe durch Transmutation.

1.1. Ziel der Arbeit

Im Rahmen des FE-Vorhabens „Radiochemische Untersuchungen zur Isotopentransmutation“ soll beispielhaft die Möglichkeit der Realisierbarkeit einer Vernichtung langlebiger Radionuklide durch Transmutation am Beispiel des Isotops Iod-129 diskutiert werden. Das Arbeitsprogramm gliedert sich in chemische Untersuchungen zur Abtrennung von Iod aus der Wiederaufarbeitung, die Gegenstand des vorliegenden Berichtes sind, sowie Untersuchungen zur kernphysikalischen Umwandlung (Transmutation) von Iod-127 bzw. Iod-129.

Im ersten Teil dieses Berichtes wird das Verhalten von Iod-129 und dessen Verteilung im Brennstoffkreislauf zusammenfassend dargestellt. Die sich daraus ergebenden Möglichkeiten einer Targetgewinnung für die Transmutation werden diskutiert. Das in den abgebrannten Brennelementen enthaltene Iod kann während der Wiederaufarbeitung vollständig in das Auflöserabgas überführt und effizient an Silbernitrat-imprägnierte Kieselsäure (AC 6120) adsorbiert werden. Da für eine zukünftige Transmutation das Iod möglichst vollständig und selektiv wieder von der Matrix abgetrennt werden muß, wurde im experimentellen Teil der Arbeit untersucht, ob dies mit einfachen chemischen oder physikalischen Methoden möglich ist.

2. Allgemeines und Grundlagen

2.1. Grundlagen zur Transmutation

Die Transmutation der langlebigen Radionuklide in kurzlebige bzw. stabile Nuklide kann durch eine Kernreaktion mit Hilfe von Elementarteilchen (Neutronen, Protonen, Photonen etc.) induziert werden. Heutzutage werden jedoch nur die neutroneninduzierten Prozesse ernsthaft in Betracht gezogen, die Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen sind [4 - 7]. Die kernphysikalische Umwandlung verläuft dabei entweder über Neutroneneinfang (Spaltprodukte und Aktiniden) oder Spaltreaktionen (nur Aktiniden). Die Transmutation kann sowohl in einem thermischen als auch in einem schnellen Neutronenfeld erfolgen, so daß man im wesentlichen drei Transmutationsmöglichkeiten diskutiert :

- a) durch thermische Neutronen in Reaktoren mit einem Neutronenfluß von ca. 10^{14} n/m²s,
- b) durch schnelle Neutronen in Brutreaktoren,
- c) oder durch thermische Neutronen aus einer beschleunigergetriebenen subkritischen Anlage mit hohem Neutronenfluß von ca. 10^{16} n/m²s.

Gemäß folgender Gleichung ist die Transmutationsrate im wesentlichen vom Wirkungsquerschnitt und vom Neutronenfluß abhängig, so daß die Transmutationsraten in thermischen Reaktoren (Fall a) aufgrund der kleinen Neutroneneinfangquerschnitte sehr gering sind.

$$T_R = M \sigma_T \theta \quad (1)$$

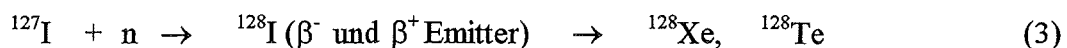
$$\begin{aligned} T_R &= \text{Transmutationsrate} \\ M &= \text{Radionuklidinventar} \\ \sigma_T &= \text{Wirkungsquerschnitt} \\ \theta &= \text{Neutronenfluß} \end{aligned}$$

Die Transmutation der Aktiniden mit schnellen Neutronen (Fall b) ist prinzipiell möglich, doch wäre eine vielfache Rezyklisierung des wiederaufgearbeiteten Brennstoffs erforderlich. Die Spaltprodukte besitzen dagegen noch kleinere Wirkungsquerschnitte als im thermischen Bereich, so daß die Nuklide Tc-99 und I-129 im Brutreaktor nicht transmutiert werden können.

Die Nutzung thermischer Neutronen mit hohem Neutronenfluß (Fall c) wird heute für eine zukünftige Transmutation favorisiert /8/. Bei diesem Konzept wird ein hochenergetischer Protonenstrahl (0,8 - 1,6 GeV, 100-200 mA) auf ein Spallationsziel von schweren Kernen (z.B. flüssiges Blei) geschossen, welches zur Moderierung der gebildeten Neutronen mit einem Mantel von schwerem Wasser umgeben ist. Das zu transmutierende Radionuklidinventar wird entweder in wässriger Lösung oder in einer Salzschnmelze eingebracht. Aufgrund des hohen Neutronenflusses von $10^{16} \text{ n/m}^2\text{s}$ sind die Transmutationsraten ca. 100-mal größer als in herkömmlichen Reaktoren. Die in der Literatur bisher als Systemstudien vorgestellten Technologien sind bei stetiger Weiterentwicklung frühestens in einigen Jahrzehnten verfügbar.

Transmutation von Iod:

Wie bereits erwähnt wurde, lassen sich die Spaltprodukte durch Neutroneneinfangreaktionen in kurzlebige oder stabile Nuklide überführen. Da in der Wiederaufarbeitung neben ^{129}I auch ^{127}I anfällt, müssen die in den Gleichungen 2 und 3 gezeigten Primärreaktionen berücksichtigt werden.



Daneben können durch (n, γ)- und (n, 2n)-Reaktionen des Startmaterials sowie der Zwischenprodukte weitere Produktnuklide gebildet werden.

Targetauswahl:

Die Frage nach der Auswahl eines geeigneten Targetmaterials für die Transmutation von ^{129}I ist bereits Gegenstand verschiedener Untersuchungen gewesen /9 - 11/. Aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes von $113,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (extrem leichtflüchtig) und seiner korrosiven Natur gegenüber technischer Behältermaterialien, scheint elementares Iod für diesen Zweck ungeeignet zu sein. Daher sollte eine Iodverbindung (Metalliodid) folgende wesentliche Kriterien erfüllen:

- Die Verbindung sollte einfach synthetisierbar sein,
- das Metall sollte einen niedrigen Neutroneneinfangquerschnitt besitzen,
- die Verbindung sollte bei üblichen Reaktortemperaturen zwischen $400 - 800^{\circ}\text{C}$ thermodynamisch stabil sein,
- und es dürften sich keine langlebigen Nuklide während der Bestrahlung des Metalls bilden.

In Tabelle 1 sind einige Verbindungen mit ihren wichtigsten Eigenschaften aufgeführt, die diesen Anforderungen genügen. In einem erst kürzlich durchgeführten Experiment zur Transmutation von ^{127}I im Hochflußreaktor in Petten (ECN), Niederlande wurden zu diesem Zweck CeI_3 , PbI_2 und NaI -Targets ausgewählt /12/. Die in 15-15 Ti-Edelstahl eingekapselten Targets wurden 1994 ca. 200 Tage mit einem Gesamtfluß von $2,5 \times 10^{25}\text{ m}^{-2}$ bestrahlt und entnommen. Die im Anschluß durchgeführten zerstörungsfreien Röntgen-Untersuchungen zeigten, daß die PbI_2 -Targets infolge einer Wechselwirkung mit dem Hüllmaterial beträchtlich angeschwollen waren und sich sogar Risse gebildet hatten. Bei CeI_3 und NaI konnten keine Schädigungen festgestellt werden. Da die Herstellung von Ceriodid im großtechnischen Maßstab Schwierigkeiten bereitet, scheint NaI , auch aus der Sicht der Wiederaufarbeitungstechnik, das für die Transmutation bevorzugte Material zu sein. Jedoch besitzt PbI_2 den Vorteil, daß es unter Reaktorbedingungen flüssig ist und somit das gebildete gasförmige Xenon leicht entweichen kann.

Tabelle 1: Eigenschaften ausgewählter Metalliodide

Metalliodid	CeI_3	MgI_2	YI_3	NaI	PbI_2	ZnI_2	SnI_2
σ Metall (barn)	0,73	0,064	1,3	0,543	0,18	1,1	0,63
Schmelzpkt. (K)	1033	906	1238	934	683	719	418

2.2. Bildung und Freisetzung von Iod in Kernreaktoren

Beim Betrieb von Kernreaktoren entstehen innerhalb der Brennelemente verschiedene Iodisotope im wesentlichen durch Kernspaltung und durch Zerfall von instabilen Vorgängern. Nach Seelmann-Eggebert /13/ existieren ca. 40 Iodisotope, von denen bei der Kernspaltung die Isotope ^{100}I bis ^{126}I kaum zu erwarten sind. Tabelle 2 zeigt die nach ORIGEN /14/ berechneten Produktionsraten der wichtigsten Iodisotope. Die Iodproduktion im Kernbrennstoff ist im wesentlichen vom Neutronenfluß, der Anfangsanreicherung und dem Abbrand abhängig. Demnach enthält eine Tonne Uran im LWR-Brennstoff bei einem Abbrand von 33 GWd/t ca. 300 g Spaltiod. Auf die Produktionsraten in schnellen Reaktoren wird in /26/ näher eingegangen. Bereits nach einer kurzen Standzeit von einigen Wochen werden die Massenkonzentrationen des Spaltiods durch das stabile ^{127}I sowie durch langlebiges ^{129}I bestimmt. Die anderen Isotope sind demgegenüber mengenmäßig ohne Bedeutung.

Tabelle 2: Bildung verschiedener Iod-Isotope im Kernbrennstoff eines Druckwasserreaktors, berechnet nach ORIGEN /14/

Nuklid	Halbwertszeit	Aktivität Ci/t U	Masse g/t U
Iod-127	stabil	-	$3,9 \times 10^1$
Iod-128	25,0 min	$1,3 \times 10^4$	$2,2 \times 10^{-4}$
Iod-129	$1,6 \times 10^7$ a	$3,8 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^2$
Iod-130m	9,2 min	$2,8 \times 10^4$	$1,8 \times 10^{-4}$
Iod-130	12,4 h	$4,1 \times 10^4$	$2,1 \times 10^{-2}$
Iod-131	8,05 d	$1,0 \times 10^6$	$8,0 \times 10^0$
Iod-132	2,3 h	$1,4 \times 10^6$	$1,4 \times 10^{-1}$
Iod-133	21,0 h	$1,8 \times 10^6$	$1,6 \times 10^0$
Iod-134	52,8 min	$2,1 \times 10^6$	$7,9 \times 10^{-2}$
Iod-135	6,7 h	$1,6 \times 10^6$	$4,7 \times 10^{-1}$
Iod-136	83,0 s	$6,4 \times 10^5$	$6,4 \times 10^{-4}$
Iod-137	23,0 s	$1,7 \times 10^6$	$4,7 \times 10^{-4}$
Iod-138	5,9 s	$1,6 \times 10^6$	$1,2 \times 10^{-4}$
Iod-139	2,0 s	$1,3 \times 10^6$	$3,3 \times 10^{-5}$

Anfangsanreicherung: 3,1 % ^{235}U Abbrand: 33 GWd/t

Beim bestimmungsgemäßen Betrieb von Kernkraftwerken, wie auch im Störfall, muß dem ^{131}I aufgrund seiner hohen Radiotoxizität und seiner relativ langen Halbwertszeit von 8,05 d eine besondere Beachtung gewidmet werden. Über das Freisetzungsverhalten von ^{131}I in Leichtwasserreaktoren ist von Neeb /15/ ausführlich berichtet worden. Untersuchungen an LWR-Brennstäben zeigen, daß Spaltiod als Iodid homogen im Brennstoff verteilt ist und unter normalen Betriebsbedingungen praktisch nicht beweglich ist. Trotz der extrem geringen Mobilität des Spaltiods im Brennstoff, baut sich während des Betriebes im Zwischenraum von Brennstofftabletten und Hüllrohr (dem sog. Gap) ein Iodinventar von 0,3 - 0,5 % des Gesamtinventars auf /16/.

Das Auftreten von Spaltiod und anderen Spaltprodukten im Primärkreislauf eines Leichtwasserreaktors wird hauptsächlich durch das Vorliegen von Brennstoffdefekten im Reaktorkern verursacht. Die Folge ist eine zeitlich etwa konstante Freisetzungsrates, deren Größe im wesentlichen von der Brennstofftemperatur abhängt. Nach /14/ ist die Freisetzung sehr niedrig und liegt in der Größenordnung von 0,01 - 1 % , wobei das Maximum von 1 % im allgemeinen bei konservativen Sicherheitsberechnungen herangezogen wird. Das freigesetzte Iod wird mit Hilfe von Ionenaustauschern aus dem Primärkreislauf entfernt und akkumuliert. Nach Berechnungen /17/ beträgt die jährliche Beladung von Ionenaustauschern ca. 10^7 Bq/a (2,2 g Iod/a) für einen Druckwasserreaktor von 2,5 GW_t Leistung und ca. 10^6 Bq/a (0,22 g Iod/a) für einen Siedewasserreaktor von 2,5 GW_t Leistung; dies entspricht 0,05 % bzw. 0,005 % des Gesamtiodinventars. Abschätzungen über die Freisetzungsrates verschiedener Radionuklide aus den Brennelementen ins Kühlmittel sowie Emissionsraten über den Abluftkamin findet man in einer Studie von Holtschmidt und Bonka /17/. Bei Messungen an deutschen Druckwasserreaktoren lagen die ^{131}I -Eingangskonzentrationen von Abluftfiltern des Reaktorkontainments unter 40 Bq/m^3 . Die jährlichen Freisetzungsrates von europäischen Anlagen liegen in der Größenordnung von 10^7 - 10^9 Bq/a /49/. Die durchschnittliche ^{131}I -Abgabe von LWRs in den USA liegt bei $5,6 \times 10^9$ Bq/a /50/. In einem Übersichtsartikel von Wilhelm et al. werden die verschiedenen Methoden zur Rückhaltung von kurzlebigen Iod-Spezies in kerntechnischen Anlagen erläutert /51/. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß > 99,9 % des Iods in den abgebrannten LWR-Brennstäben verbleiben und das < 0,1 % an Ionenaustauschern akkumuliert werden /15/. Die abgebrannten Brennelemente enthalten nach einer Kühlzeit von einem Jahr die Iodisotope ^{129}I und ^{127}I im Mengenverhältnis von etwa 80 : 20. Das ^{131}I ist in dieser Zeit praktisch vollständig zerfallen, sodaß in der Wiederaufarbeitung nur das ^{129}I eine radiologische Bedeutung besitzt /18/. Nach einer Empfehlung der Reaktorsicherheitskommission und der Strahlenschutzkommission /19/ beträgt der jährliche ^{129}I -Emissionsgrenzwert $7,4 \times 10^9$ Bq/a (0,2 Ci/a). Dies entspricht einem Dekontaminationsfaktor von 300 für eine Wiederaufarbeitungsanlage mit einem mittleren Durchsatz von 1500 t pro Jahr.

2.3. Verhalten von Iod in der Wiederaufarbeitung

Die Wiederaufarbeitung hat die Aufgabe, die störenden Spaltprodukte und Aktinidenelemente von den Wertstoffen Uran und Plutonium sauber abzutrennen, damit sie anschließend, in geeigneter Weise vorbehandelt, verfestigt und dann einer sicheren Endlagerung zugeführt werden können. Uran und Plutonium werden zur Herstellung neuer Brennelemente verwendet.

Die Wiederaufarbeitung /20,21/ beinhaltet folgende Verfahrensprozesse:

1. Zerkleinern der Brennelemente,
2. Auflösung des Brennstoffs in Salpetersäure,
3. Abtrennung von Uran und Plutonium von den übrigen Spaltprodukten durch Solvent-Extraktion nach dem PUREX-Verfahren.

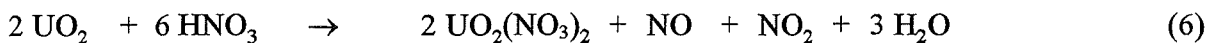
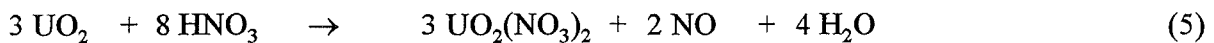
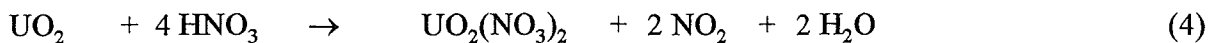
Beim Zerkleinern der Brennelemente kann ein verschwindend geringer Anteil des im Gap enthaltenen Iods ins Scherenabgas freigesetzt werden. In Tabelle 3 sind die chemischen Reaktionen in der Brennstofflösung zusammengefaßt, die für das Verhalten des Iods während und nach der Auflösung relevant sind /22/. Während des Auflöseprozesses in halbkonzentrierter Salpetersäure wird das als Iodid im Brennstoff vorliegende Iod durch Salpetersäure als auch durch vorhandene salpetrige Säure zu elementarem flüchtigen Iod oxidiert. Die salpetrige Säure entsteht bei der Reduktion der Salpetersäure durch das vierwertige Uran im Brennstoff. Diese erfüllt weiterhin die wichtige Aufgabe, durch Weiteroxidation von Iod gebildetes Iodat wieder zu elementarem Iod zu reduzieren. Auf diese Weise wird Iod in der Auflöserlösung in der flüchtigen Elementform stabilisiert. Das weitere Verhalten des Iods in der Auflöserlösung ist nun abhängig von der Prozeßführung der jeweiligen Wiederaufarbeitungsanlage. Je nach Verfahrensvariante kann das Iod aus der Lösung in das Auflöserabgas überführt oder aber in der Flüssigphase angereichert werden.

Abbildung 2 zeigt eine schematische Darstellung von Verfahrensalternativen zur Rückhaltung von Iod bei der Wiederaufarbeitung /23/. Die erste Variante scheint nach dem heutigen Stand der Kenntnis die attraktivste zu sein, da mit zusätzlichen Methoden wie z.B. Rückflußkochen, Stickoxid-Begasung und Trägeriodatzusatz eine nahezu vollständige Austreibung ($> 99\%$) des Iods in das Auflöserabgas möglich ist. Daran schließt sich eine Abscheidung aus der Gasphase an. Erfahrungen an der WAK in Karlsruhe haben gezeigt, daß selbst ohne zusätzliche chemische Behandlung häufig, allerdings nicht routinemäßig, Restiodgehalte unter 10^{-6} mol/l in der Brennstofflösung erreicht werden /24/.

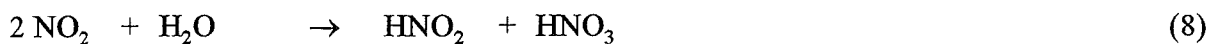
Demgegenüber erscheint z.B. die Abtrennung des Iods aus der salpetersauren Auflöserlösung durch Fällung als schwerlösliches PdI_2 /25/ nicht besonders zweckmäßig, da in den nachfolgenden Aufarbeitungsschritten eine Verflüchtigung und Verteilung des Iods auf verschiedene Prozeßströme unvermeidbar ist.

Tabelle 3: Chemische Reaktionen in der Auflöserlösung

Auflösereaktionen:



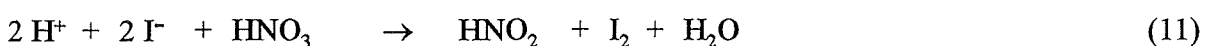
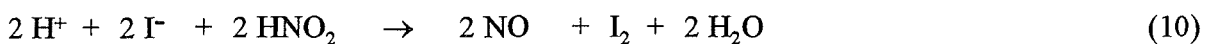
Salpetrigsäurebildung:



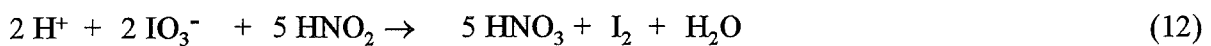
Salpetrigsäurezerfall:



Iodidoxidation:



Iodatreduktion:



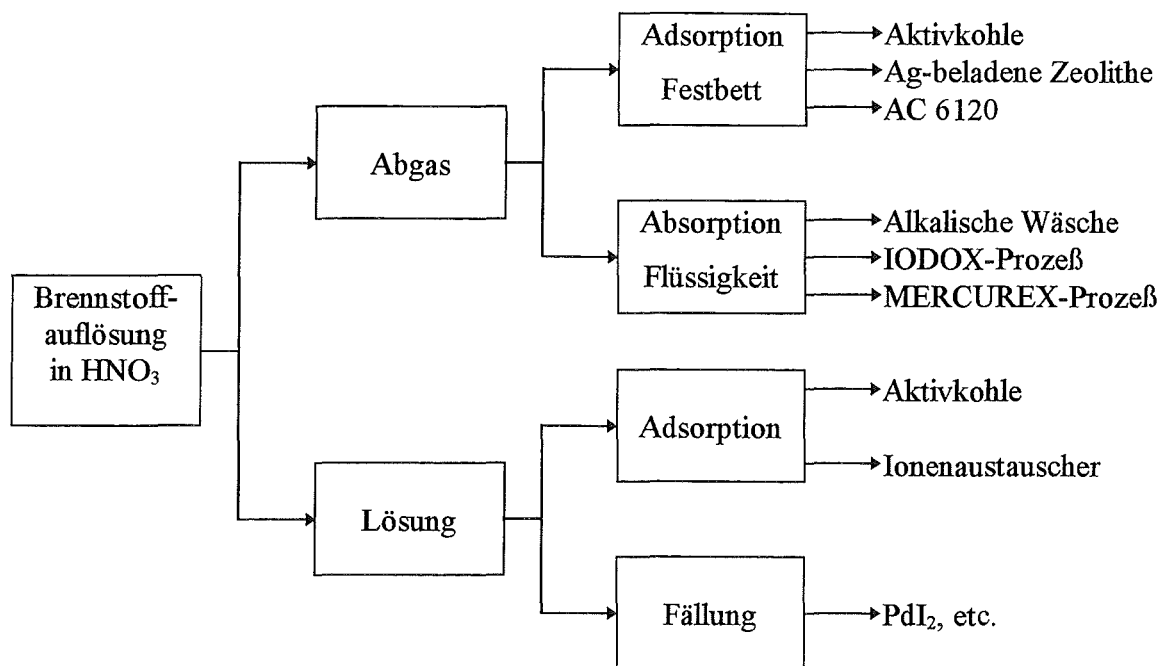


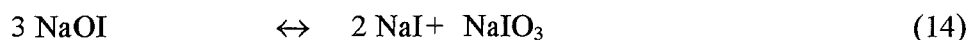
Abbildung 2: Verfahrensalternativen zur Rückhaltung von Iod bei der Wiederaufarbeitung

2.3.1. Entfernung von Iod aus dem Auflöserabgas

Zur Abtrennung von Iod aus dem Auflöserabgas von Wiederaufarbeitungsanlagen sind in den vergangenen Jahrzehnten verschiedene Verfahren entwickelt worden /26, 27/. Im wesentlichen unterscheidet man zwischen den Waschverfahren (alkalische Wäsche, IODOX-Prozeß, MERCUREX-Verfahren) und den Adsorptionsverfahren an silberhaltigen Materialien. Weiterhin sind einige weniger bedeutende Verfahren beschrieben worden (UV/Ozon /28/, Elektrolytische Abscheidung /29/), auf die hier nicht näher eingegangen wird. Bevor die wichtigsten Methoden zur Iod-Abtrennung mit Hinblick auf eine zukünftige Transmutation diskutiert werden, sollte darauf hingewiesen werden, daß neben dem elementaren Iod weitere anorganische und organische Iod-Spezies im Auflöserabgas und insbesondere in den Behälterabgasen auftreten können. Bisher sind folgende Verbindungen identifiziert worden: I , I_2 , HI , HOI , ICN , CH_3I , längerkettige Alkyljodide und aromatische Iodide /26/.

2.3.1.1. Die alkalische Wäsche

Bei der alkalischen Wäsche wird das Auflöserabgas in Bodenkollonen mit 1M NaOH behandelt. Das elementare Iod wird hierbei in NaI, NaOI und $NaIO_3$ überführt:



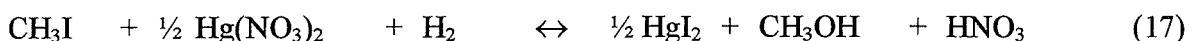
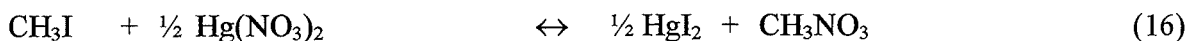
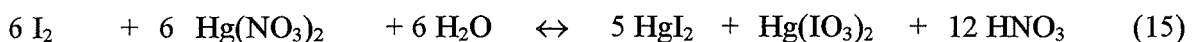
Das zusätzlich im Abgas enthaltene NO_x sowie CO_2 führen zur Bildung von NaNO_2 , NaNO_3 und Na_2CO_3 ; diese Stoffe bilden die Hauptkomponenten und die Löslichkeit von Na_2CO_3 limitiert hierbei den Gesamtprozeß. Nachteilig sind die niedrigen Dekontaminationsfaktoren < 100 , weil organische Iodverbindungen nicht ausreichend zurückgehalten werden. Vorteilhaft ist jedoch die Einfachheit des Prozesses, so daß durch eine nachgeschaltete Feinreinigung (Adsorption, vgl. 2.3.1.4.) hohe Dekontaminationsfaktoren von $> 10^3$ erzielt werden können.

Partitionierung:

Beabsichtigt man das ^{129}I abzutrennen, so ist der große Überschuß von Na_2CO_3 , NaNO_2 , NaNO_3 sowie die Anwesenheit von ^{14}C und ^3H zu berücksichtigen. Da Iod in der Waschlauge in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegt ist weiterhin eine Verflüchtigung von elementarem Iod möglich (z. B. durch Ansäuern). Dies ließe sich durch eine vorherige Reduktion sämtlicher Iod-Spezies zu Iodid vermeiden. In Frankreich sind bereits Mitte der 70er Jahre Verfahren entwickelt worden, um das in der alkalischen Waschlösung absorbierte Iod in CuI oder PbI_2 , als mögliche Immobilisierungsformen, zu konvertieren /30, 31/. Da PbI_2 ein mögliches Targetmaterial für die Transmutation wäre, wird hier kurz auf das Verfahren zur PbI_2 -Herstellung eingegangen: Zunächst wird durch Oxidation mit HNO_3 in Gegenwart von Amidosulfonsäure (Zersetzung von Nitrit) elementares Iod freigesetzt, welches anschließend in einer Gegenstromkollone mit Bleinitrat/Hydrazin-Lösung bei 60°C umgesetzt wird. Das bei dieser Temperatur lösliche Bleiiodid kann durch Abkühlen ausgefällt und abfiltriert werden.

2.3.1.2. Mercurex-Prozeß

Im Mercurex-Prozeß wird als Waschlösung Quecksilbernitrats (bis 0,4 M) in 12-14 M Salpetersäure verwendet /32/. Aufgrund der hohen HNO_3 -Konzentration werden auch organische Iodverbindungen zurückgehalten und in Alkylnitrats bzw. in Alkohole überführt. Die für die Iodentfernung relevanten Reaktionen sind nachfolgend aufgeführt /33/:



Die Kapazität der Waschlösung wird durch die Löslichkeit von HgI_2 bestimmt; dabei sollte das Hg/I -Verhältnis bei 4:1 gehalten werden. Pro kg abgetrenntes Iod fallen in der Abfalllösung etwa 8 M HNO_3 , 0,4 M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und 0,05 M $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ an.

In Labortests wurden Dekontaminationsfaktoren von $> 10^5$ sowohl für I_2 als auch für CH_3I gemessen /34/. In der belgischen Kernforschungsanlage CEN/SCK in Mol konnten DFs von 500 erzielt werden /35/.

Partitionierung:

Während des Eindampfens der Prozeßlösungen wird das Quecksilberiodid zu Quecksilberiodat oxidiert und kann abfiltriert werden. Ein von Burger und Scheele patentiertes Verfahren /36/ sieht eine elektrolytische Abscheidung von $Hg(IO_3)_2$ vor. Die anschließende Reaktion mit NaOH führt zur Bildung von löslichem $NaIO_3$ und unlöslichem HgO , welches abgetrennt und rezykliert werden kann. Aus der $NaIO_3$ -Lösung kann das Iod schließlich als $Pb(IO_3)_2$ oder $Ba(IO_3)_2$ ausgefällt werden. Im Mercurex-Verfahren, das in der CEN/SCK entwickelt wurde, fällt als Endprodukt CuI an, welches im letzten Verfahrensschritt, nach Neutralisation mit Hydrazin und elektrolytischer Hg-Abscheidung, ausgefällt wird /52/. Hier ließe sich auch eine PbI_2 -Ausfällung implementieren. In einer Publikation von Nakhutin et al /37/ wird eine Variante des Mercurex-Prozesses beschrieben, in der HgI_2 mit Hydrazinhydrat behandelt wird. Das ausgeschiedene metallische Hg wird wieder in den Prozeß zur $Hg(NO_3)_2$ -Herstellung zurückgeführt und das Iod mit Bleinitrat als PbI_2 ausgefällt.

2.3.1.3. Iodox-Prozeß

Im Iodox-Prozeß wird das Auflöserabgas im Gegenstrom mit hyperazeotroper Salpetersäure (20 - 22 M) gewaschen. Dabei werden alle anorganischen und organischen Iodspezies zu nicht-flüchtigem HI_3O_8 oxidiert, welches beim Aufkonzentrieren der Prozeßlösung ausfällt und abfiltriert werden kann. Sowohl im Labormaßstab als auch in Pilotanlagen wurden sehr hohe Dekontaminationsfaktoren von $> 10^5$ ermittelt. Ein Vorteil des Verfahrens ist, daß keine zusätzlichen Chemikalien in die Wiederaufarbeitung eingebracht werden. Nachteilig sind die hohen Anforderungen an die Anlagenkonstruktion, die man bezüglich der noch korrosiven Betriebsbedingungen stellen muß. Ein weiterer Nachteil ist, daß sich während des Prozesses explosive Alkylnitrate akkumulieren können.

Partitionierung:

Wie oben erwähnt, fällt beim Prozeß Iodsäure an, die man leicht in eine Immobilisierungsform bzw. in ein geeignetes Transmutationstarget umwandeln kann. So kann man beispielsweise durch Zugabe von $Ba(OH)_2$ oder PbO unlösliches $Ba(IO_3)_2$ bzw. $Pb(IO_3)_2$ herstellen /26/. Weiterhin besteht die Möglichkeit zuerst elementares Iod freizusetzen, das man dann z.B. mit Hydrazin/Bleinitrat zu PbI_2 umsetzt.

2.3.1.4. Adsorption an festen Sorptionsmaterialien

Zur Entfernung von Iod aus den Abgasen von kerntechnischen Anlagen eignen sich viele Sorptionsmaterialien. Wegen des niedrigen Zündpunktes und der stark exothermen Reaktion mit Stickoxiden sind die Aktivkohlen in Wiederaufarbeitungsanlagen weniger geeignet; diese, mit Iodid oder Triethylendiamin (TEDA) imprägnierten Kohlen, werden ausschließlich zur Radioiod-Entfernung in Kernkraftwerken eingesetzt /51/. Heutzutage gewinnen dagegen die silberhaltigen Adsorbentien zunehmend an Bedeutung. Dazu gehören die mit Silber ausgetauschten Zeolithe und die mit Silbernitrat imprägnierten Kieselsäuren und Aluminiumoxide /27/. Silberausgetauschte Molekularsiebe des Linde Typ-13X werden in der Literatur als AgX und Typen auf Mordenitbasis als AgZ bezeichnet /38, 40/. AC 6120 ist eine mit Silbernitrat imprägnierte amorphe Kieselsäure, die sowohl mit 7% Ag, als auch in einer hoch imprägnierten Version mit 12% Silber kommerziell von der Fa. Südchemie hergestellt wird /43/. Alle oben genannten Materialien zeichnen sich durch folgende Vorteile aus:

- hohe Effizienz sowohl für elementares Iod und organische Iodverbindungen,
- das gebundene Iod ist chemisorbiert und damit fest gebunden,
- die Beladungskapazität ist hoch,
- sie sind unbrennbar (im Gegensatz zu Aktivkohle),
- und die verfahrenstechnische Anwendung ist sehr einfach.

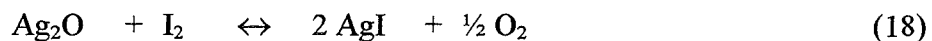
Als Nachteile sind anzusehen:

- Silber ist teuer,
- die Reaktionstemperatur muß zur Vermeidung von HNO_3 -Kondensation hoch genug sein (150°C).

AC 6120 wurde mehrere Jahre erfolgreich in der WAK (Karlsruhe) eingesetzt. Unter Einsatz von zwei Kartuschen, gefüllt mit AC 6120, wurden Dekontaminationsfaktoren $> 10^4$ bei einer Silberausnutzung von 96 % erreicht /42/. Dagegen zeigen die beiden eingangs erwähnten Materialien AgZ und AgX bisher nur im Labormaßstab ähnlich hohe DFs. Seit 1979 sind AgX-Filter in der japanischen Wiederaufarbeitungsanlage in Tokai zusätzlich nach einer alkalischen Wäsche installiert /48/. Zwar wurde der Großteil des Iods mit den Wäschern zurückgehalten, doch betrug der DF für die Gesamtanlage nur 100 und der DF der Filter lag zwischen 10 und 70 /27/. Als Erklärung für die niedrigen DFs werden der hohe NO_x -Anteil sowie die niedrige Adsorptionstemperatur von unter 50°C angeführt. In der Resistenz gegenüber Stickoxiden und im Grad der Silberausnutzung ($< 50\%$) zeigen sich weitere Nachteile, so daß AC 6120 als das den beiden anderen Produkten überlegene Sorptionsmaterial anzusehen ist /33/.

Partitionierung:

Bevor die Iod-Abtrennung aus den unterschiedlichen silberhaltigen Materialien diskutiert wird, sollte zum besseren Verständnis auch kurz auf die Reaktionsmechanismen der Abscheidereaktionen von Iod an AgX, AgZ und AC 6120 eingegangen werden. Die Grundstruktur der zeolithischen Materialien besteht grob aus $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, wobei in AgX und AgZ das Natrium gegen Silber ausgetauscht ist. AgX und AgZ unterscheiden sich wiederum in ihrem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis. Experimentelle Untersuchungen zeigen, daß Iod an AgX sowohl physisorbiert als auch chemisorbiert ist. Nach einem Vorschlag von Thomas et. al. /39/ ist für die Chemisorption folgender Reaktionsmechanismus verantwortlich:



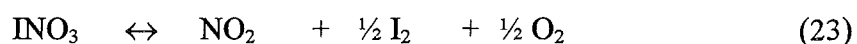
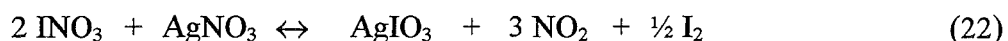
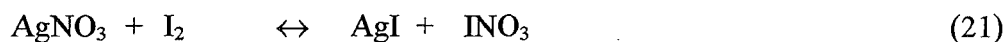
Die Reaktion von Iod an AgZ ist ebenfalls nicht genau geklärt. Es wird aber darauf hingewiesen, daß Silber in ionischer und metallischer Form auf AgZ vorliegt:



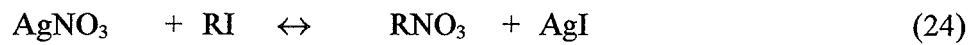
Mit beiden Materialien sind erfolgreich Regenerierungsversuche mit Wasserstoff bei 500°C durchgeführt worden /40, 41/. Zwar wird die Adsorptionskapazität mit jedem Regenerierungszyklus geringer, jedoch scheinen in der Praxis mit AgX 5-10 und mit AgZ sogar 20-30 Zyklen möglich. Das Iod wird hierbei nach Gleichung 20 als HI wieder freigesetzt und kann durch Adsorption oder Absorption aufgefangen werden:



Burger und Scheele zeigten, daß durch Absorption hohe Dekontaminationsfaktoren mit 1 M NaOH (5×10^4), gefolgt von H_2O (2×10^4) und 0,5 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (2×10^3), erzielt werden können /44, 45/. In der Literatur findet man zum Abscheidemechanismus von Iod an AC 6120 verschiedene Vorschläge, die in /46/ vergleichend dargestellt werden. Von Patil et al. wurde die bisher eingehendste Untersuchung über die Reaktion zwischen gasförmigem Iod und festem Silbernitrat durchgeführt /47/. Die Autoren schlagen folgenden Reaktionsverlauf vor:



Danach wird Iod an AC 6120 in Form von Silberiodid und Silberiodat chemisorptiv gebunden. Alkyljodide reagieren ebenfalls mit Silbernitrat nach folgender Gleichung:



Da sich die Abscheidung von Iod aus dem Auflöserabgas von Wiederaufarbeitungsanlagen an das Adsorptionsmittel AC 6120 als besonders wirksam erwiesen hat, werden in unserem Institut Untersuchungen durchgeführt, das Iod, im Hinblick auf die Targetherstellung für die Transmutation, von beladenem AC 6120 wieder abzutrennen. Das Literaturstudium zeigt, daß sich bisher niemand mit dieser Thematik beschäftigt hat. Es wird lediglich darauf hingewiesen, daß eine den zeolithischen Materialien entsprechende Regenerierung mit Wasserstoff nicht möglich ist, weil sich AC 6120 angeblich bei 150 - 160 °C zersetzt /26/.

2.3.2. Bilanzierung von ^{129}I in der Wiederaufarbeitung

In den weltweit in Betrieb befindlichen Wiederaufarbeitungsanlagen werden für die Iod-Rückhaltung hauptsächlich alkalische Wäscher mit oder ohne AgX-Filter eingesetzt (vgl. Tabelle 4). Über die Verteilung von ^{129}I in der Wiederaufbereitung gibt es jedoch nur wenige Informationen. Die umfangreichsten Untersuchungen hierzu wurden zwischen 1975 und 1977 in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe, WAK durchgeführt.

Tabelle 4: ^{129}I -Rückhaltung in verschiedenen Wiederaufarbeitungsanlagen /26/

Anlage	Kapazität (T/d)	% des I ins DOG	I-Rückhaltung	DF I-Falle	DF Abgas ¹⁾
PUREX, Hanford	10	80	(1) Alkalische Wäsche (2) Silber Reaktor	k.A. 200	k.A.
TBP, Windscale	5	5	Alkalische Wäsche	50	1000
UP2, la Hague	4	99	Alkalische Wäsche	k.A.	20
DFR, Dounreay	gering	95	MERCUREX	150	k.A.
NFS, West Valley	1	25	ohne	-	4
WAK, Karlsruhe	0,2	99	AC 6120	10000	200
HAO, la Hague	2	k.A.	Alkalische Wäsche	k.A.	50
PNC, Tokai Mura	1	99	(1) Alkalische Wäsche (2) AgX	k.A. k.A.	100
Eurex, Saluggia	gering	hoch	(1) Salpetersäure (2) AgX	k.A. k.A.	200
Die folgenden Werte beruhen auf Abschätzungen					
NFS, West Valley (nur vorgeschlagen)	2,5	90	(1) MERCUREX (2) Alkalische Wäsche (3) AgZ	32 1 100	3500
AGNS, Barnwell (nie gelaufen)	5	98,8	(1) MERCUREX (2) AgX	10 100	1000
THORP, Windscale (geplant)	5	hoch	(1) Alkalische Wäsche (2) wahrscheinlich AC 6120	k.A. k.A.	k.A.

¹⁾ Zum Abgas werden auch alle Behälterabgase geleitet, die unter Umständen auch höhere ^{129}I -Konzentrationen aufweisen als das Auflöserabgas (z. B. WAK, Karlsruhe)

k.A. = keine Angabe

DF = Dekontaminationsfaktor

DOG = Dissolver Off-Gas

In Abbildung 3 ist die gemessene ^{129}I -Verteilung auf die einzelnen Prozeßströme in der WAK schematisch dargestellt. Man erkennt, daß $\geq 99\%$ des ^{129}I während der Auflösung in das Abgas freigesetzt werden. Der in der Speiselösung verbliebene Anteil von $< 1\%$ verteilt sich auf das Konzentrat der hochaktiven Abfalllösung, sowie die mittel- und niedrigaktiven organischen und wässrigen Lösungen.

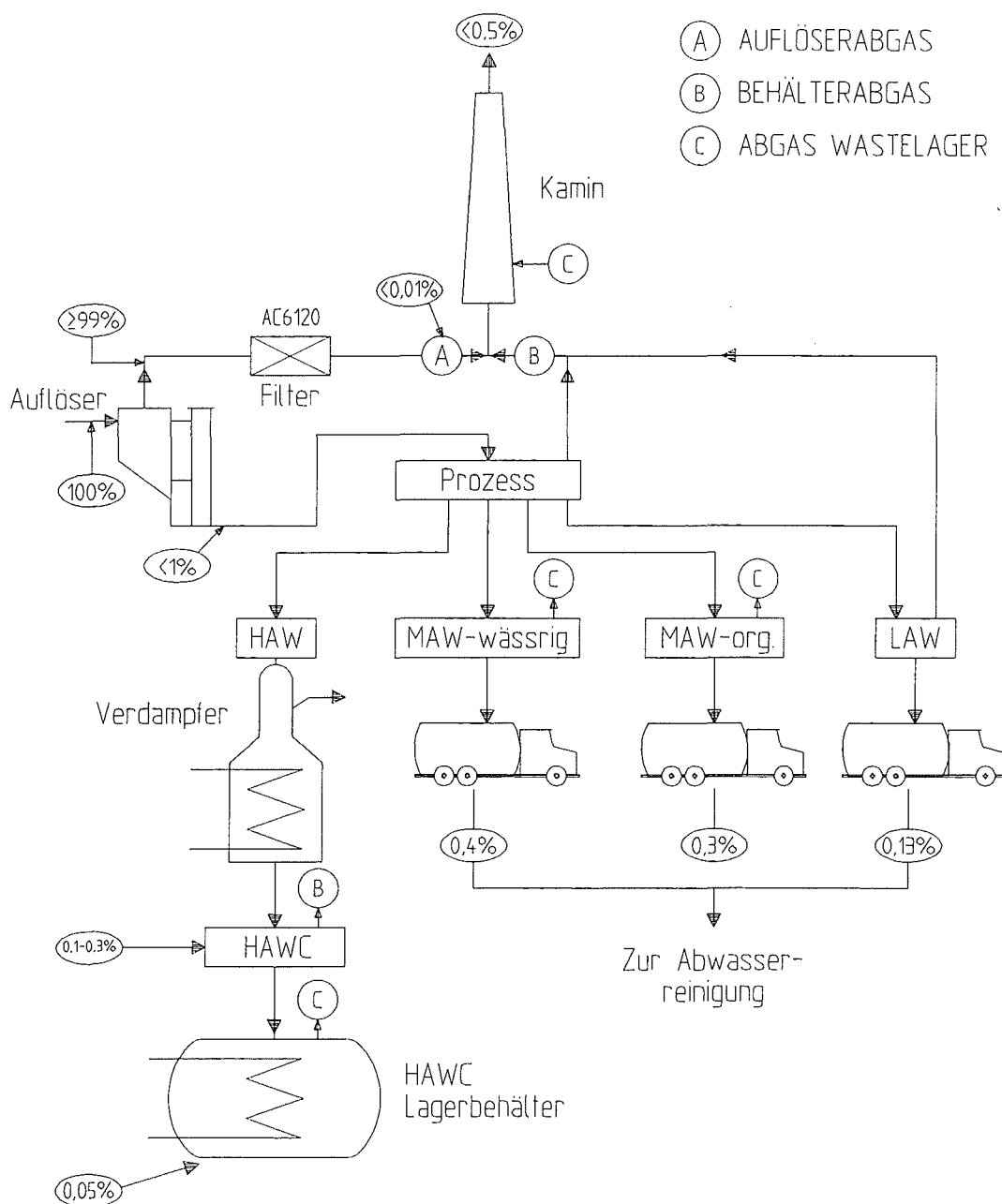


Abbildung 3: Bilanzierung des ^{129}I -Durchsatzes der WAK. Ein- und Ausgänge von ^{129}I in % des ^{129}I -Durchsatzes der WAK /24/

3. Experimentelle Arbeiten

3.1. Versuchsanlagen und Versuchsdurchführung

3.1.1. IodSORPTIONSMITTEL AC 6120

AC 6120 ist eine mit Silbernitrat imprägnierte amorphe Kieselsäure, die sowohl mit 7 %, als auch in einer hoch imprägnierten Version mit 12 % Silber kommerziell von der Firma Südchemie, München, hergestellt wird. In dieser Studie wurde das 12 % Ag enthaltende Material verwendet, das wie folgt (Tabelle 5, 6) spezifiziert ist /53/:

Tabelle 5: Chemische Analyse des reinen Trägermaterials

SiO ₂	97,40 % w/w
Fe ₂ O ₃	0,05 % w/w
Al ₂ O ₃	0,36 % w/w
CaO	0,18 % w/w
Na ₂ O	0,06 % w/w
K ₂ O	0,12 % w/w
Glühverlust (1000°C)	1,02 % w/w

Tabelle 6: Physikalische Daten

	AC 6120/7	AC 6120/12
Silbergehalt	7 % w/w	12 % w/w
Form	Kugeln	Kugeln
Korngröße	1 - 2 mm	1 - 2 mm
Schüttgewicht	620 ± 30 g/l	660 ± 30 g/l
Rüttelgewicht	630 ± 20 g/l	680 ± 20 g/l
Oberfläche (BET; N ₂ -Adsorption)	80 m ² /g	65 m ² /g
Porenvolumen (Xylol-Aufnahme)	0,68 cm ³ /g	0,62 cm ³ /g
Druckabfall (T = 30 °C, p = 1bar, Luftgeschw. = 25 cm/s, Bettiefe = 5 cm)	45 mm WS	45 mm WS

3.1.2. Dynamische Beladung von AC 6120 mit Iod

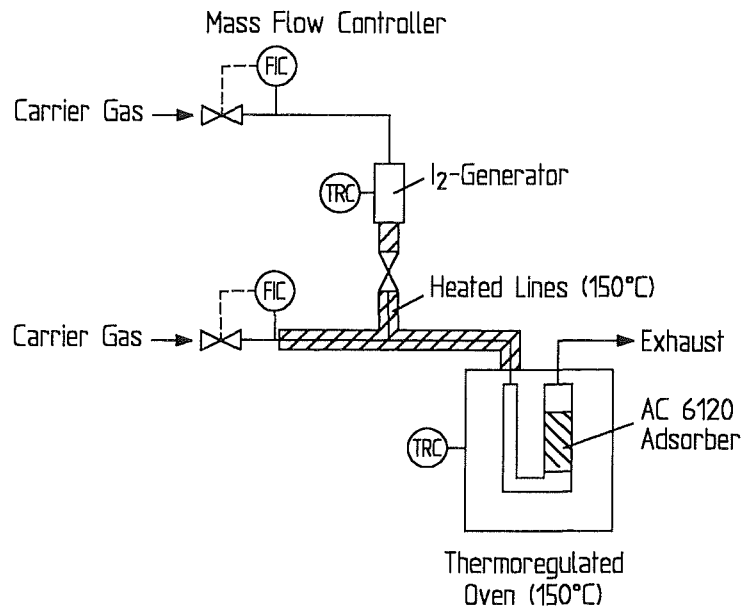


Abbildung 4: Adsorptionsapparatur zur dynamischen Beladung von AC 6120 mit Iod

Die dynamische Beladung von AC 6120 mit stabilem Iod erfolgte in einer Adsorptionsapparatur aus Glas, die schematisch in Abbildung 4 dargestellt ist. Diese besteht im wesentlichen aus einer Gasversorgungsstation, einem Iodgenerator und einem Adsorberrohr (\varnothing 30 mm) mit Glasfritteneinsatz. Das Einstellen einer definierten Iodkonzentration erfolgte durch Vermischung zweier Gasströme. Ein Teilgasstrom wurde durch Verdampfen von Iod bei einer Temperatur von ca. 40 °C beladen und dann dem aufgeheizten Hauptstrom zugeführt. 50 g AC 6120 wurden im Reaktor vorgelegt und nach Erreichen der Adsorptionstemperatur von 150 °C wurde das simulierte Auflöserabgas über die Schüttung geleitet. Um eine vollständige Beladung des AC 6120 sicherzustellen, wurde ein Überschuß an Iod verdampft. Zur Entfernung von physisorbiertem Iod wurde anschließend einige Stunden mit iodfreiem Trägergas bei 150 °C gespült. Der Volumenstrom betrug 250 l/h und die Iodkonzentration ca. 1000 mg/m³.

3.1.2. Reduktion mit Wasserstoff

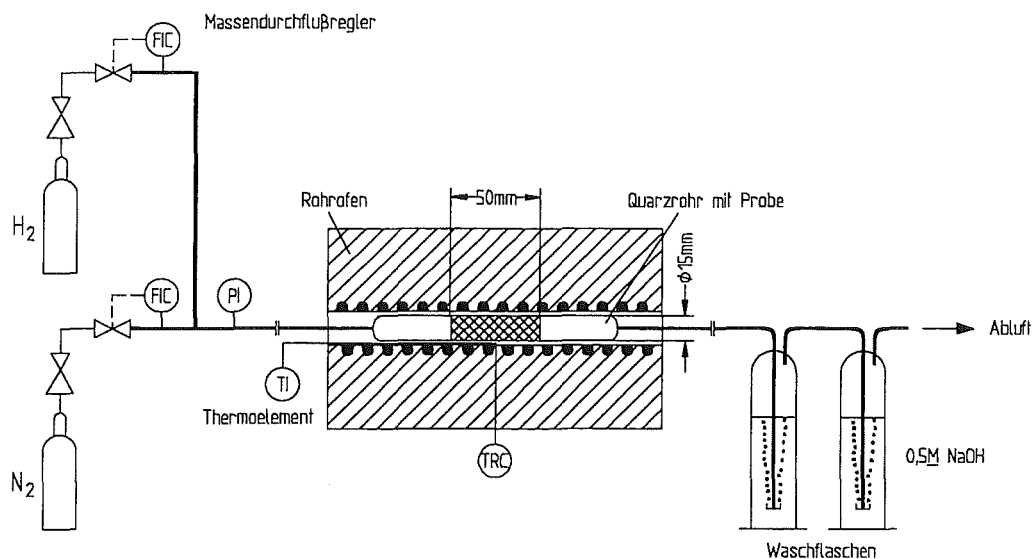


Abbildung 5: Reduktionsapparatur

Die Reduktionsexperimente erfolgten in der in Abbildung 5 skizzierten Apparatur. Iodbeladenes AC 6120 (5 g) wurde mit reinem H_2 oder H_2/N_2 -Gemischen (Volumenstrom: 8 - 80 l_N/h) in einem aus Quarzglas bestehendem Rohrreaktor (\varnothing 15 mm, Länge 45 cm) bei Temperaturen zwischen 300 - 500 °C umgesetzt. Das freigesetzte HI wurde in zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen (200 ml 0,5 M NaOH) aufgefangen und mit Hilfe der Ionenchromatographie (IC) analysiert. Nach der Reduktion wurden die Proben unter N_2 -Durchfluß abgekühlt, feingemahlen und mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auf Restiodgehalte analysiert.

3.1.3. Extraktion von iodbeladenem AC 6120 mit Na_2S - bzw. N_2H_4 -Lösung

5 g des beladenen Adsorbens wurden in einem 100 ml Becherglas mit 40 ml H_2O und portionsweise mit 20 - 60 ml 0,26 M Na_2S (0,3-18 ml 5 M N_2H_4 H_2O) Lösung versetzt und unter Rühren 20 Minuten bis zur Siedehitze erhitzt. Anschließend wurde die Lösung abdekantiert und filtriert. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Die vereinigten Extrakte wurden gesammelt und ein Aliquot wurde nach Verdünnung direkt mit der IC auf Iodid, Iodat und Nitrat analysiert. Der bei 105 °C getrocknete Rückstand wurde feingemahlen und mit der RFA auf Restiodgehalt untersucht.

3.1.4. Iodatbestimmung

0,5 g feingemahlenes Adsorbens wurde mit 40 ml H₂O und 15 ml gesättigter NaCl-Lösung versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde die nach der Austauschfällungsreaktion ($\text{AgIO}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{IO}_3^-$) freigesetzte Iodatmenge mit der IC bestimmt.

3.1.5. Thermoanalyse

Die thermischen Untersuchungen wurden mit einem Thermoanalysengerät STA 429 der Fa. Netzsch, Selb durchgeführt. 1000 mg des Sorptionsmaterials bzw. 100 mg AgI, AgIO₃ und AgNO₃ wurden mit einer Aufheizrate von 10 °C/min auf 1300 °C unter einem N₂-Fluß von 75 ml/min aufgeheizt.

3.1.6. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

20 mg Probenmaterial wurde mit Lack auf ein Filterkreuz präpariert und mit der RFA, Typ SMAX der Fa. Rigaku analysiert. Die Quantifizierung erfolgte über lineare Regression anhand von AgI/SiO₂ Standards mit definiertem Iodgehalt. Für die Durchführung der Analysen sei an dieser Stelle Herrn Krumpen von der Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) gedankt.

3.1.7. Ionenchromatographie (IC)

In der vorliegenden Arbeit wurde ein ionenchromatographisches Verfahren eingesetzt, das in unserem Institut zur Iodid- und Iodatgehaltsbestimmung in chloridhaltigen Lösungen entwickelt wurde /54/. Mit dieser Methode konnten Iodid, Iodat und Nitrat auch aus konzentrierten Sulfid-, Hydrazin- und Natriumhydroxidlösungen bestimmt werden. Das verwendete ionenchromatographische System bestand aus einer HPLC-Pumpe, Sykam S 1000, und einem Rheodyne Typ 9125 Injektionsventil mit 50 µl Probenschleife. Die Trennsäule (125 x 4,6 mm I.D.) war mit dem auf Silicagel basierenden Anionenaustauschermaterial Spherisorb S 5 SAX gefüllt. Die Säulentemperatur betrug 30 °C. Die Detektion erfolgte mit einem UV-Detektor, Sykam S 3310, bei einer Wellenlänge von 231 nm. Als Eluenten wurden Acetonitril/Wasser/-NaCl-Gemische verwendet. Die für die Iodid- (Abbildung 6) bzw. Iodatanalyse (Abbildung 7) optimale Eluentzusammensetzung bestand aus 75 % bzw. 50 % Acetonitril und 25 % bzw. 50 % 70 mmol NaCl-Lösung bei einer Flußrate von 1 ml/min. Mit einer reinen wäßrigen NaCl-Lösung (ohne Acetonitrilzusatz) ist die Reihenfolge der eluierenden Peaks umkehrbar, so daß Iodat vor Nitrat und Iodid eluiert (Abbildung 8).

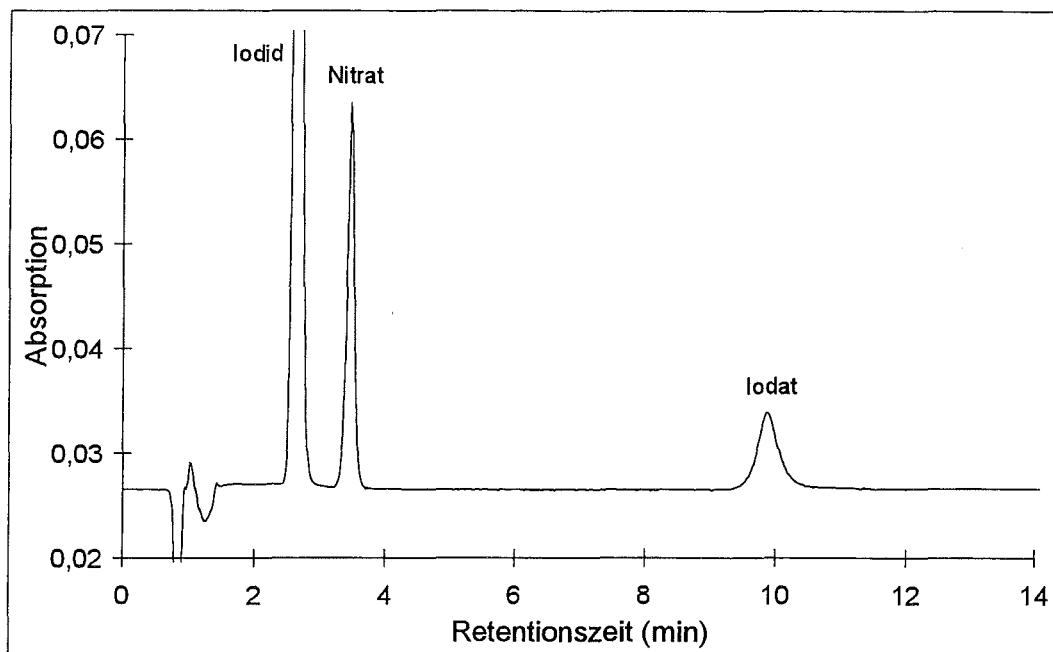


Abbildung 6: Ionenchromatographische Trennung von 6,4 ppm I⁻, 8,8 ppm IO₃⁻ und 6,2 ppm NO₃⁻; Eluent: 75 % CH₃CN, 25 % 70 mM NaCl-Lösung

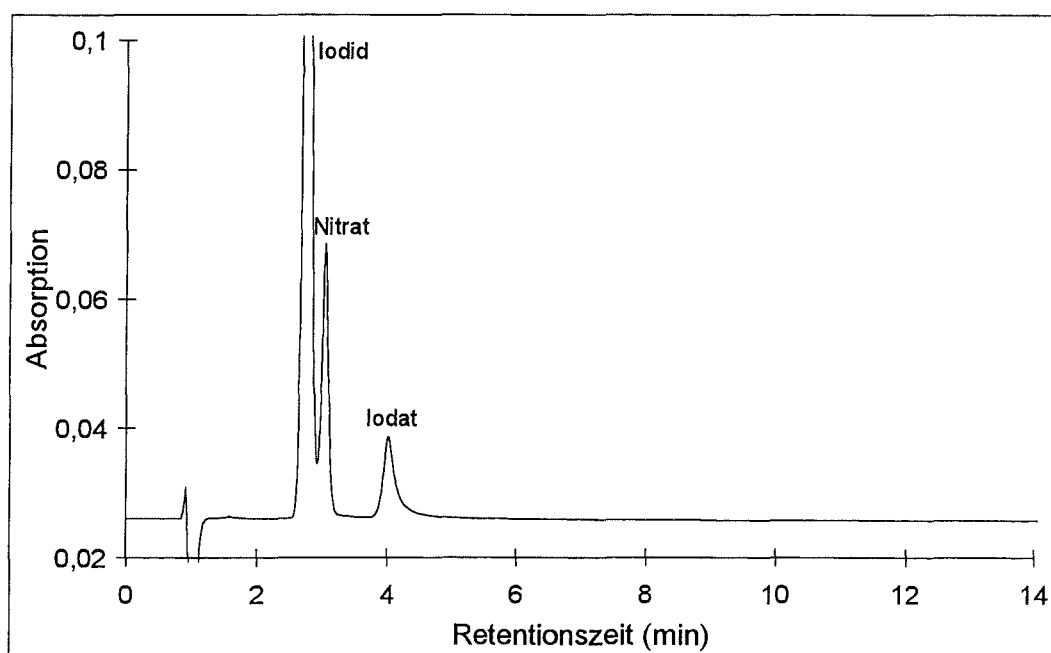


Abbildung 7: Ionenchromatographische Trennung von 6,4 ppm I⁻, 8,8 ppm IO₃⁻ und 6,2 ppm NO₃⁻; Eluent: 50 % CH₃CN, 50 % 70 mM NaCl-Lösung

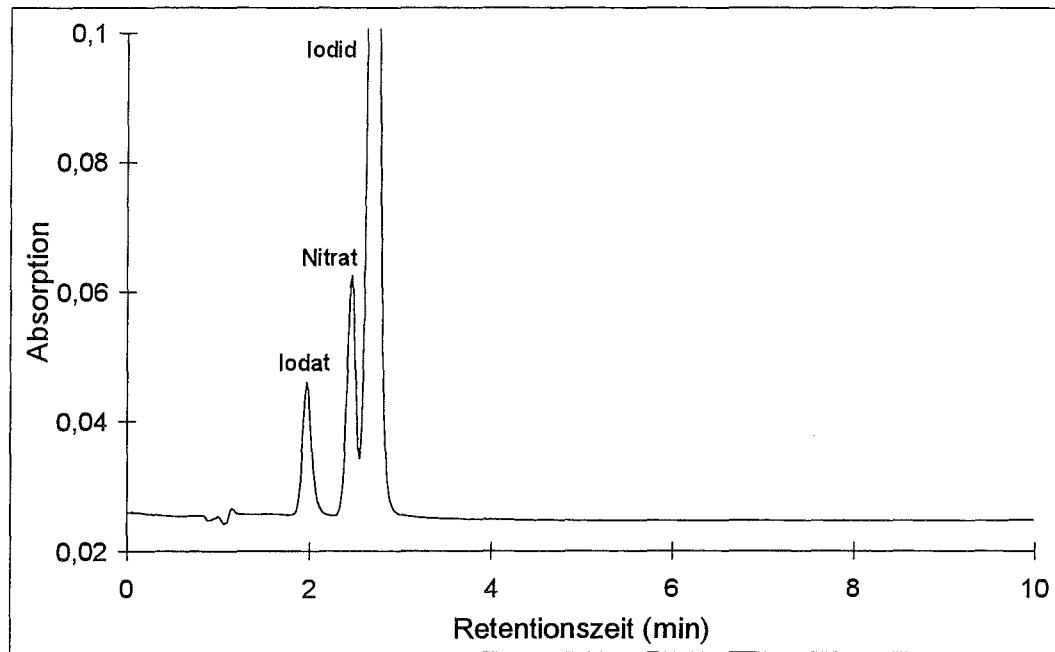


Abbildung 8: Ionenchromatographische Trennung von 6,4 ppm I^- , 8,8 ppm IO_3^- und 6,2 ppm NO_3^- ; Eluent: 100 % 70 mM NaCl-Lösung

3.2. Ergebnisse und Diskussion

3.2.1. Adsorption von Iod an AC 6120

Die Iodabscheidung an AC 6120 erfolgt durch eine Gas-Feststoffreaktion zwischen elementarem Iod und der Silbernitrat-Imprägnierung des AC 6120 (Gl. 25 = Σ Gl. 21 - 23):



Das Spaltiod wird somit in Form von schwerlöslichem Silberiodid und Silberiodat chemisorptiv auf dem Sorptionsmaterial abgeschieden. Über das molare Verhältnis der Reaktionsprodukte AgI/AgIO_3 liegen in der Literatur unterschiedliche Angaben vor. Es werden Werte zwischen 2 und 5 in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur angegeben /46, 47/. Da für die Abtrennchemie dieses Verhältnis eine Rolle spielt, wurden eigene Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 9 dargestellt sind. Man erkennt, daß mit zunehmender Adsorptionstemperatur das AgI/AgIO_3 -Verhältnis von etwa 3,5 (70 °C) auf 2,5 (150 °C) abnimmt und ab 150 °C erhalten bleibt. Die Art des Trägergases hatte hierbei nur einen geringen Einfluß. In den folgenden Untersuchungen wurde das bei einer Temperatur von 150 °C unter Luft beladene AC 6120 eingesetzt. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei der Abtrennung des Iods aus beladenen Filtern mit unterschiedlichen Methoden zu gewährleisten, wurden mehrere beladene Chargen vereinigt und auf einem Rollenstand homogenisiert.

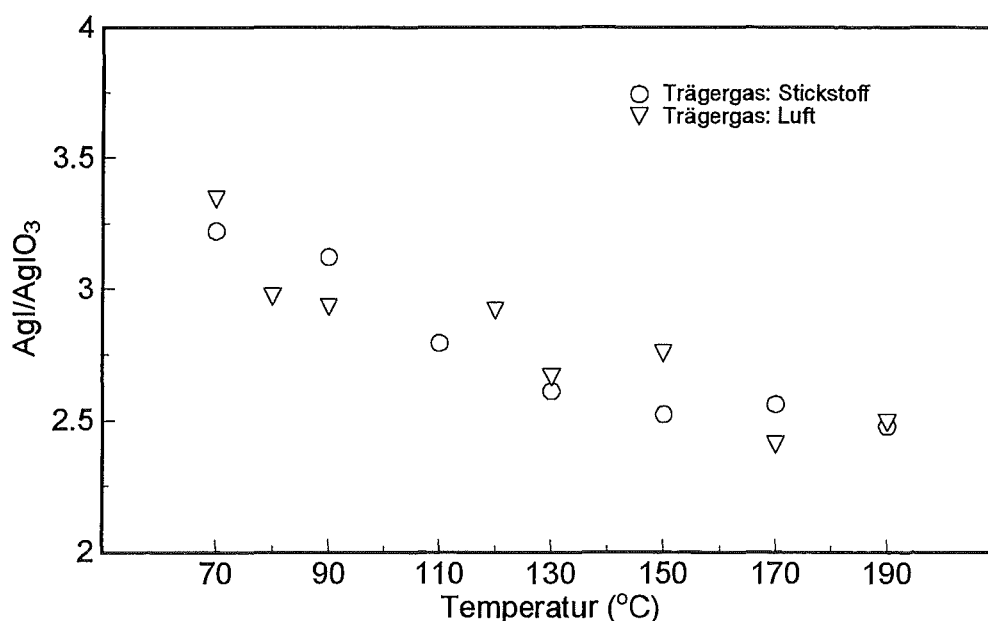


Abbildung 9: Abhängigkeit des AgI/AgIO_3 -Verhältnisses von der Adsorptionstemperatur

Der Umsatz der Reaktion, der durch ionenchromatographische Bestimmung des nicht umgesetzten Nitrats bestimmt wurde, zu der 5 g Material 24 h mit Wasser in einer Soxhletapparatur extrahiert wurde, lag bei $98 \pm 1 \%$ (bezogen auf 12 % Silber). Dies entspricht einer Beladung von 128 mg Iod pro g beladenem AC 6120. In den folgenden Abbildungen entspricht dieser Wert einer 100 % igen Wiederfindung.

3.2.2. Thermogravimetrische Untersuchungen

Da das in Kapitel 3.2.5. beschriebene Abtrennverfahren bei erhöhten Temperaturen arbeitet, wurde zur Voruntersuchung das thermische Verhalten von iodbeladenem und unbeladenem AC 6120 mit Hilfe einer Thermowaage bestimmt. Zum Vergleich wurden zusätzlich die Reinsubstanzen AgI, AgIO₃ und AgNO₃ untersucht. Die zugehörigen Thermogramme sind in den Abbildungen 10 und 11 dargestellt. Bei iodbeladenem AC 6120 ist bei ca. 300 °C ein erster Gewichtsverlust zu verzeichnen, der auf AgIO₃-Zersetzung zurückzuführen ist:



Aus dem Differentialthermogramm (DTG) erkennt man, daß die maximale Zersetzungsrate bei 470 °C liegt. Das AgI mit einem Schmelzpunkt von 552 °C beginnt ab 800 °C merklich zu verdampfen. Unbeladenes AC 6120 ist bis ca. 300 °C stabil. Bei höheren Temperaturen zwischen 400 °C und 500 °C zersetzt sich das bei 211 °C schmelzende AgNO₃. Das DTG Maximum liegt bei 430 °C. Zu höheren Temperaturen (> 500 °C) hin ist kein signifikanter Gewichtsverlust mehr zu verzeichnen.

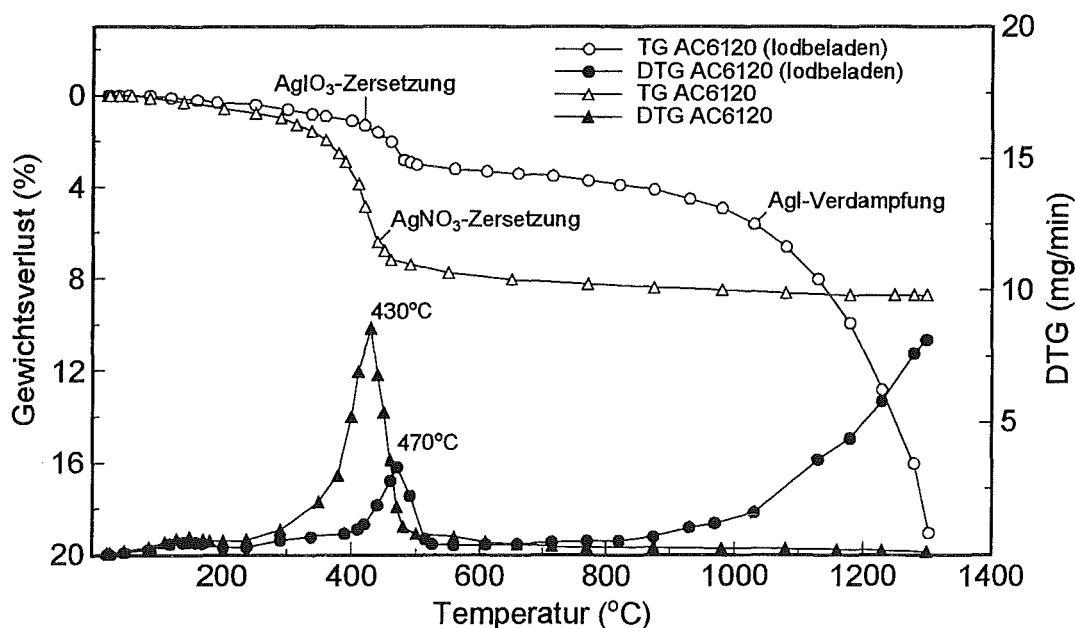


Abbildung 10: Thermogramme von AC 6120 und iodbeladenem AC 6120

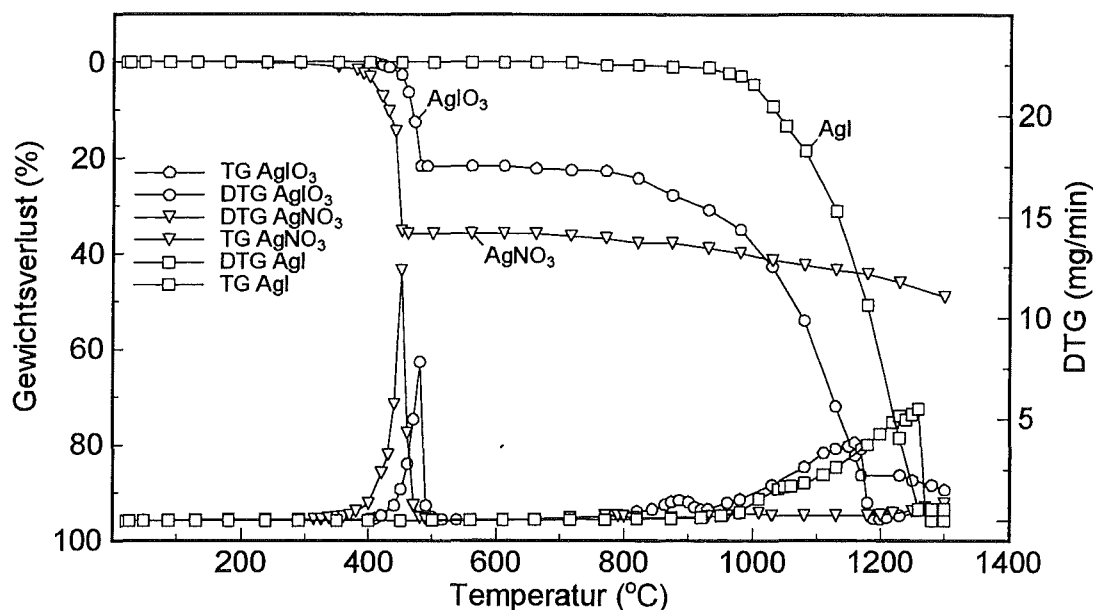


Abbildung 11: Thermogramme von AgI, AgIO₃ und AgNO₃

3.2.3. Abtrennung von Iod aus beladenem AC 6120 durch Na₂S-Extraktion

Das auf dem Kieselsäureträger fixierte schwerlösliche AgI kann in einer Austauschreaktion mit Na₂S in schwererlösliches Ag₂S überführt werden, wobei lösliches NaI freigesetzt wird:

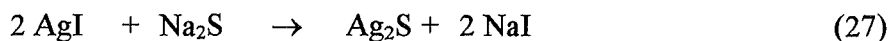


Abbildung 12 zeigt die Ergebnisse der Batch-Extraktionsversuche. Zusätzlich sind die mit der RFA bestimmten Restiodgehalte der extrahierten Proben aufgeführt. 10 ml des Extraktionsmittels entsprechen hierbei dem für eine 100 % ige Umsetzung mit AgI benötigten Anteil. Bereits bei einem 5-fachem Überschuß (50 ml 0,26 M Na₂S) werden > 99 % des Gesamtiods als Iodid wiedergefunden. Dieses Ergebnis konnte in Wiederholungsversuchen (n = 5) bestätigt werden. Mit Hilfe der Ionenchromatographie konnte kein Iodat nachgewiesen werden. Daraus ist zu schließen, daß Iodat durch Sulfid reduziert wurde; dies war auch an der Niederschlagsbildung und an der gelben Farbe der überstehenden Lösung infolge von Polysulfidbildung zu erkennen. Das überschüssige Sulfid konnte als H₂S durch Kochen mit Salpetersäure ausgetrieben werden, so daß es die vorgesehene Ausfällung des Iods als PbI₂ nicht beeinträchtigt. Die anschließende Analyse der sulfidfreien Lösung ergab die gleichen Iod-Wiederfindungsraten.

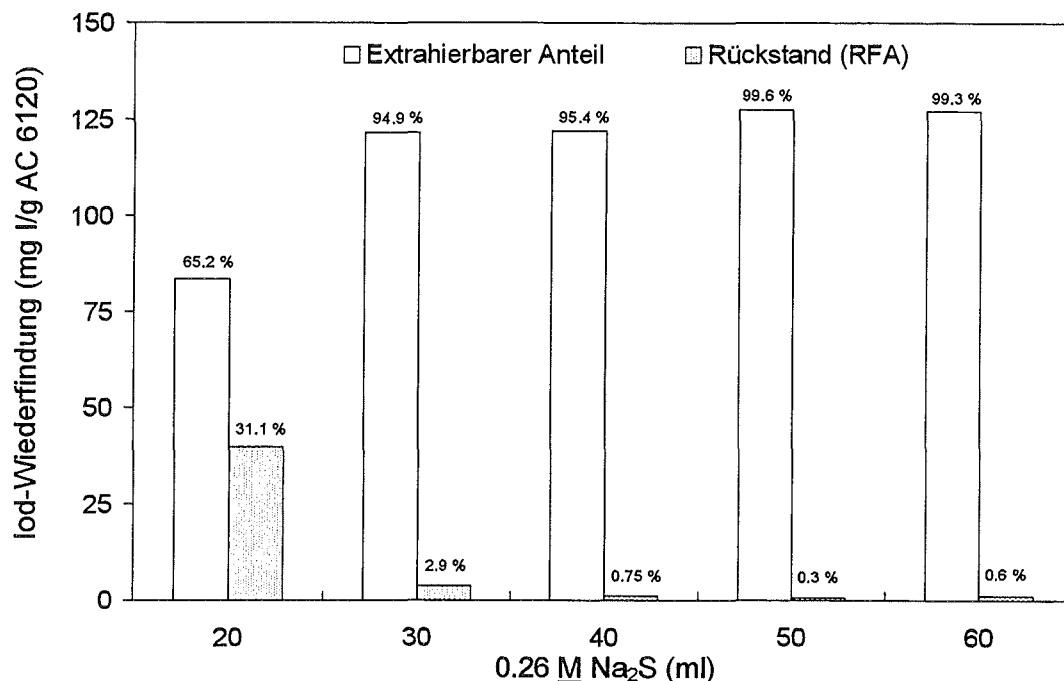


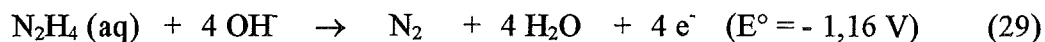
Abbildung 12: Extraktion von 5 g iodbeladenem AC 6120 mit 0,26 M Na₂S-Lösung

3.2.4. Abtrennung von Iod aus beladenem AC 6120 durch N₂H₄-Extraktion

Alternativ zur obigen Austauschfällungsreaktion besteht auch die Möglichkeit, das Iod durch Reduktion des Silbers freizusetzen (Gl. 28):



Damit die Reduktion vollständig abläuft, sollte das Normalredoxpotential des Reduktionsmittels deutlich negativer als das der Reaktion (28) sein. Wäßriges Hydrazin ist in basischer Lösung ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel. Die Reaktion verläuft vermutlich nach folgender Gleichung /54/:



Jedoch können unter anderen Bedingungen auch N₂ + NH₃ oder HN₃ erhalten werden. Die in Abbildung 13 dargestellten Ergebnisse wurden mit Hydrazin als Reduktionsmittel erzielt. Man erkennt, daß die Ausbeuten auch bei einem 60-fachen Überschuß (18 ml 5 M N₂H₄) nicht über 90 % steigen. Der Rückstand enthält dagegen nur noch 1,5 % des gesamten Iods. Vermutlich hat sich aufgrund der heftig einsetzenden Stickstoffbildung molekulares Iod verflüchtigt, das als Zwischenprodukt durch Reduktion des ebenfalls vorhandenem Iodats gebildet worden ist. Die Iodfreisetzung (violette Dämpfe) konnte in einigen Versuchen auch beobachtet werden.

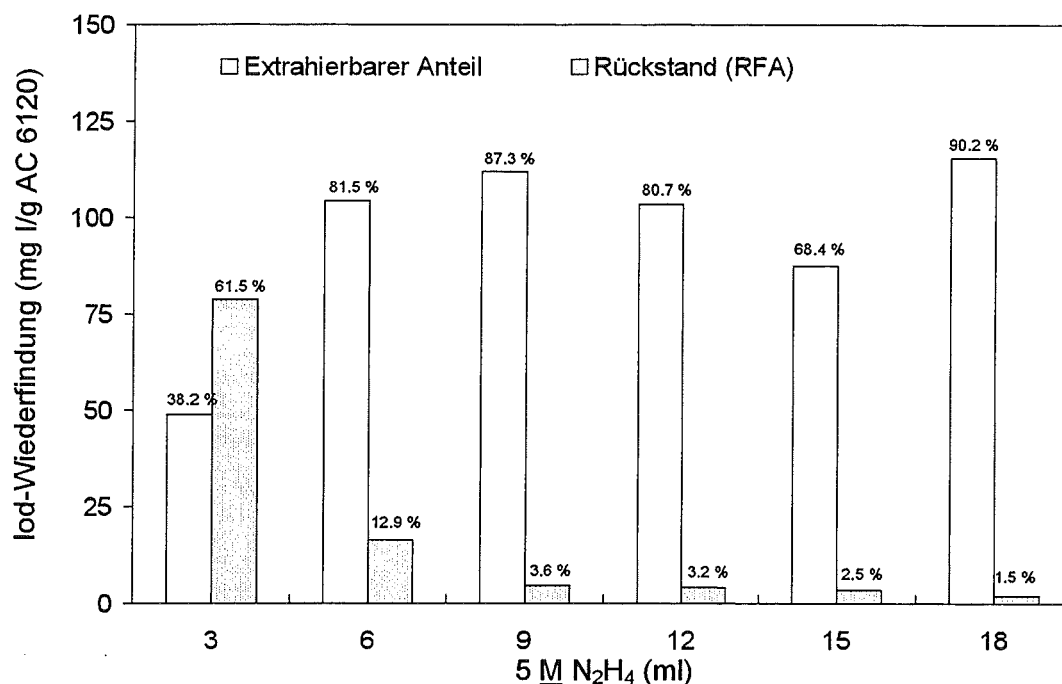


Abbildung 13: Extraktion von 5 g iodbeladenem AC 6120 mit 5 M N₂H₄-Lösung

3.2.5. Abtrennung von Iod aus beladenem AC 6120 durch H₂-Reduktion

Neben der naßchemischen Abtrennung von Iod aus beladenem AC 6120 wurde auch die als Gas-Feststoff Reaktion ablaufende Reduktion mit Wasserstoff untersucht (Gl. 30). Für iodbeladene silberausgetauschte Zeolithe (AgX) ist diese Methode zur Regenerierung der Adsorbentien beschrieben worden /55/. In unseren Untersuchungen wurde das freigesetzte gasförmige HI (Gl. 30) durch Absorption in 0,5 M NaOH Lösung quantitativ aufgefangen.

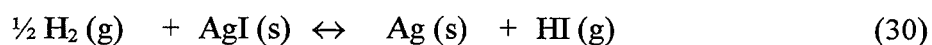


Abbildung 14 zeigt die Ergebnisse einer Versuchsreihe, in der iodbeladene AC 6120 Proben bei verschiedenen Temperaturen zwischen 300 - 500 °C im Wasserstoffstrom reduziert wurden. Man erkennt, daß erst bei 300 °C unter den angegebenen Bedingungen eine Umsetzung stattfindet, die dann mit steigender Temperatur signifikant zunimmt. Temperaturen > 500 °C sind jedoch aufgrund der beginnenden AgI-Verflüchtigung zu vermeiden (vgl. Abb. 10). Während dieser Versuche (T > 500 °C) schied sich gelbes AgI am kalten Rohrende des Reaktors ab und entzog sich somit einer Reduktion.

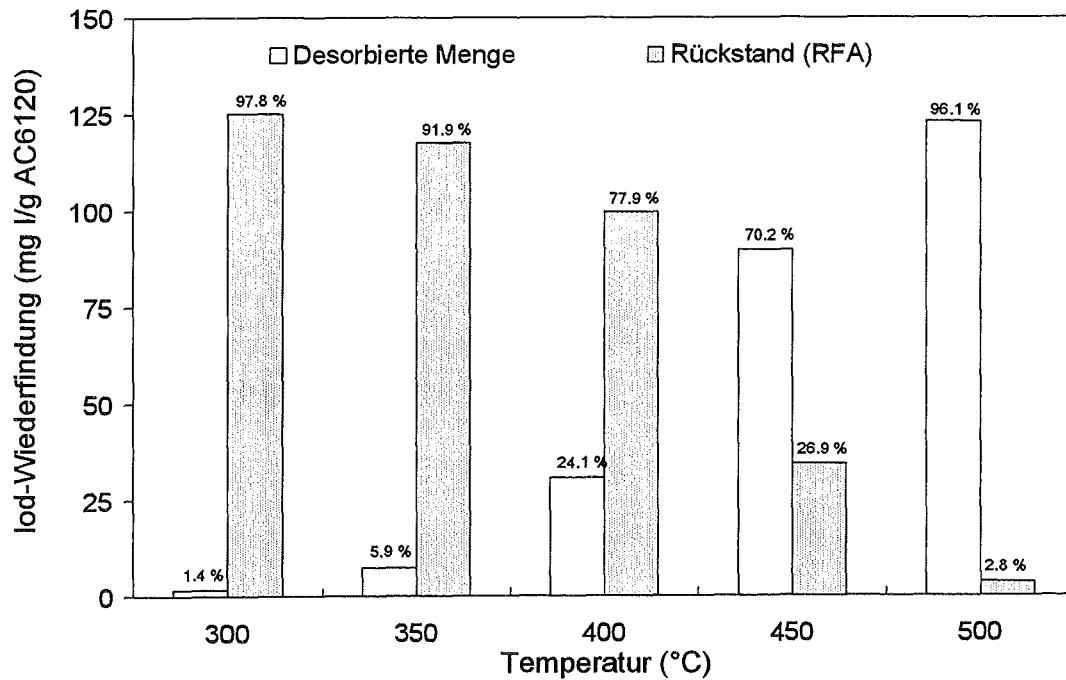


Abbildung 14: Einfluß der Reduktionstemperatur auf die Iodfreisetzung;
Volumenstrom = 80 l/h, Reduktionszeit = 5 h

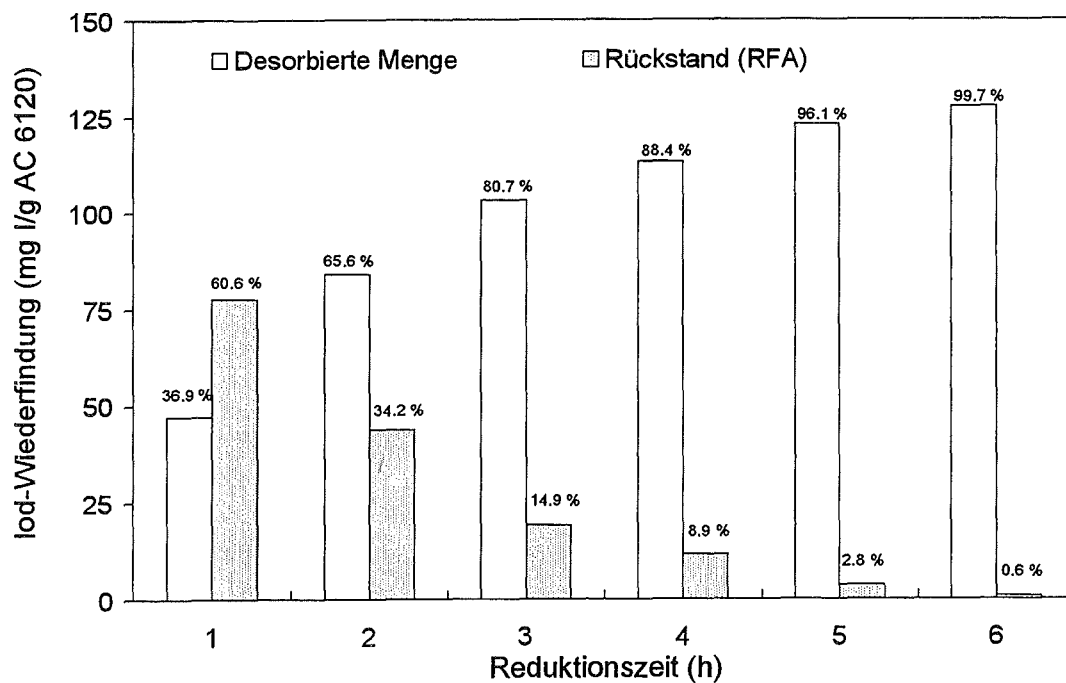


Abbildung 15: Einfluß der Reduktionszeit auf die Iodfreisetzung;
Volumenstrom = 80 l/h, Temperatur = 500 °C

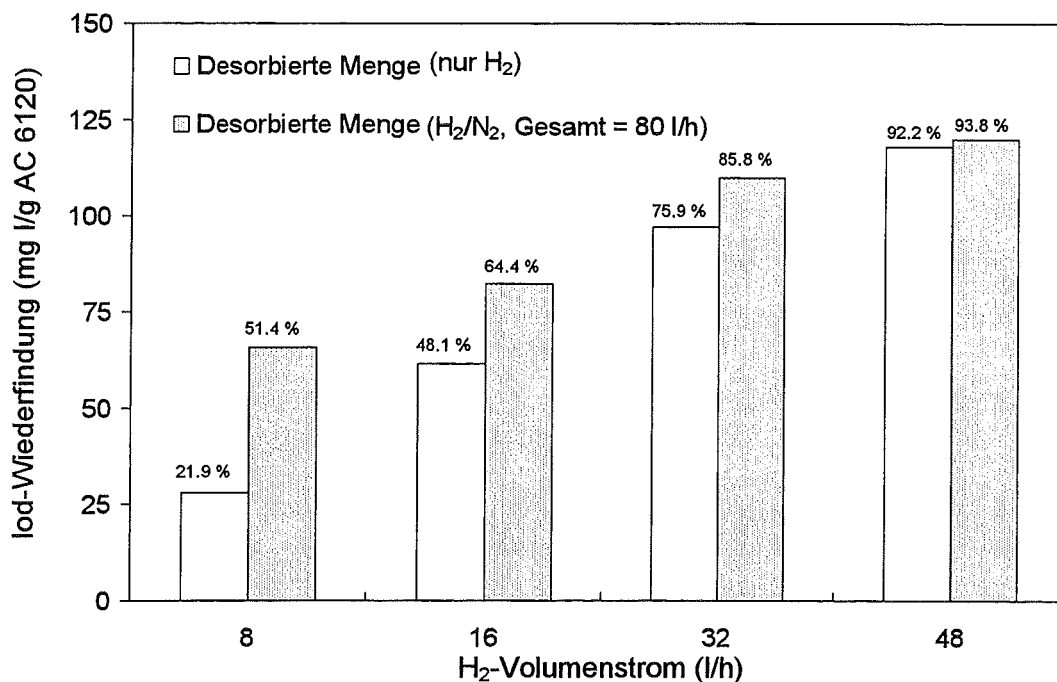


Abbildung 16: Einfluß des Volumstromes auf die Iodfreisetzung;
Temperatur = 500 °C, Reduktionszeit = 5 h

Abbildung 15 zeigt den Einfluß der Reduktionszeit auf die Iodfreisetzung. Eine Wiederfindungsrate von 99.7 % erhält man bereits nach 6 h.

Abbildung 16 zeigt die Ioddesorption in Abhängigkeit vom H₂-Fluß. Zusätzlich sind die Ergebnisse von Versuchen dargestellt, in denen der Gesamtfluß durch N₂-Verdünnung auf insgesamt 80 l/h erhöht wurde. Man erkennt, daß bei einem H₂-Fluß von 8 l/h nur 21.9 % des Iods in der angegebenen Reaktionszeit von 5 h freigesetzt werden; Langzeitversuche ergaben eine quantitative Umsetzung erst nach 72 h. Durch N₂-Zugabe (rechter Balken) kann jedoch die Desorptionsrate auf 51,4 % erhöht werden. Bei einem höheren Fluß wird offensichtlich das Reaktionsprodukt HI (Gl. 30) aufgrund der kleineren Verweilzeit schneller abgeführt und kann sich einer Rückreaktion entziehen. Bei höheren H₂-Flüssen bewirkt dagegen eine N₂-Zugabe nur geringfügig höhere Desorptionsraten.

Bei der Gesamtbetrachtung der Ergebnisse wird deutlich, daß zur vollständigen Ioddesorption eine Temperatur von 500 °C und ausreichend große H₂-Flüsse mit Leerrohrgeschwindigkeiten > 10 cm/s nötig sind.

Regenerierung von AC 6120:

Weiterhin wurde untersucht, ob das nach Abtrennung von Iod durch Reduktion mit Wasserstoff zurückgebliebene AC 6120 erneut zur Iod-Adsorption eingesetzt werden konnte. Nach der Reduktion liegt das Silber auf dem Trägermaterial fein verteilt in elementarer Form vor. Eine erneute Adsorption kann nur durch Reaktion von molekularem Iod mit elementarem Silber zu Silberiodid erfolgen (Gl. 31):



In einer Versuchsreihe wurde dazu 5 g AC 6120 mit Iod bei 150 °C dynamisch beladen und nach erfolgter Wasserstoff-Reduktion wurde dieser Zyklus insgesamt sechsmal wiederholt. Die Ergebnisse und die Versuchsbedingungen sind in Abbildung 17 dargestellt. Die gravimetrisch bestimmten Adsorptionskapazitäten beziehen sich auf die eingesetzte unbeladene Menge AC 6120. Zusätzlich sind die auf dem Silbergehalt bezogenen Umsetzungsgrade in Prozent dargestellt. In Voruntersuchungen zur Bestimmung des Iodatgehaltes zeigte sich, daß Iod nur in Form von AgI, gemäß Gleichung 31, vorlag. In Abbildung 17 erkennt man, daß die nach Reduktion erhaltenen Beladungen mit jedem Regenerierungszyklus leicht abnehmen. Dennoch kann nach sechsmaliger Reduktion immer noch über 90 % des Silbers umgesetzt werden. Die mit jedem zusätzlichen Regenerierungszyklus abnehmende Kapazitätsminderung kann folgende Gründe haben. Zum einen kann bei der Reduktion ein wenig AgI durch Verdampfung ausge- tragen werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß das ursprünglich feinst verteilte Ag zu größeren Partikeln agglomeriert, die bedingt durch ihre kleinere Oberfläche unreaktiver sind.

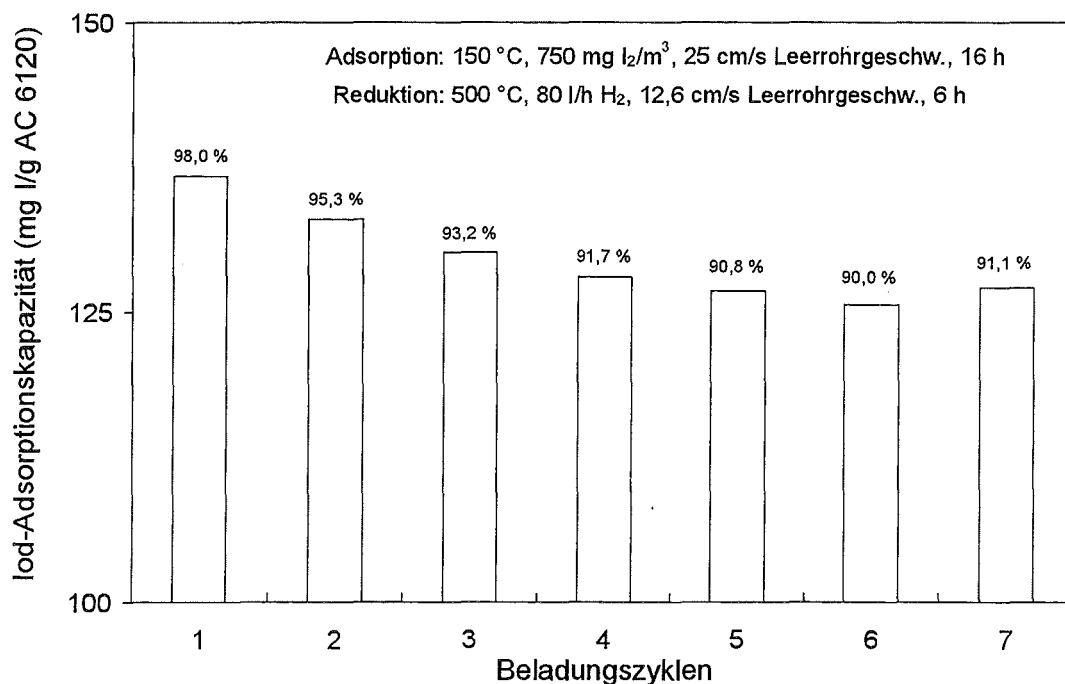


Abbildung 17: Einfluß der Adsorptionskapazität nach Regenerierung von AC 6120

3.3. Schlußfolgerung

In dieser Studie konnte gezeigt werden, daß an AC 6120 adsorbiertes Iod mit Hilfe verfahrenstechnisch einfacher Methoden quantitativ für eine zukünftige Transmutation abgetrennt werden kann. Bei den naßchemischen Verfahren erwies sich die Sulfid-Extraktion der Reduktion mit Hydrazin als überlegen. Am erfolgversprechendsten scheint jedoch die Reduktion mit Wasserstoff bei 500 °C zu sein. Hierbei entstehen weniger sekundäre Abfälle. In weitergehenden Untersuchungen konnte auch gezeigt werden, daß reduziertes AC 6120 erneut als Adsorbens für molekulares ^{129}I eingesetzt werden kann.

4. Literatur

- /1/ Merz, E; „Waste partitioning and transmutation as a means towards long-term risk reduction“, Report Jül-2818, September 1993
- /2/ Baetsle, L.H.; „Partitioning and transmutation of actinides and fission products“, atomwirtschaft 38 (1993) Nr. 4, S. 266-270
- /3/ Phlippen, P.-W.; Lypsch, F.; Lizana, P.; Rütten, H.-J.; „Gefährdungspotential radioaktiver Abfälle“, atomwirtschaft 40 (1995) Nr.6, S.384-389
- /4/ OECD Nuclear Energy Agency, Proceedings of the international information exchange meeting on actinide and fission product separation and transmutation, ANL Argonne, Illinois, USA, 11-13 November 1992
- /5/ OECD Nuclear Energy Agency, Proceedings of the 3 rd international information exchange meeting on actinide and fission product partitioning and transmutation, Cadarache, France, 12-14 December 1994
- /6/ Proceedings of the International Conference and Technology Exposition on Future Nuclear Systems, GLOBAL 93, Seattle, Washington, Sept. 12-17, (1993) 1260
- /7/ Proceedings of the International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, GLOBAL 95, Versailles, France, 11-14 September 1995
- /8/ Lizana, P.; Lypsch, F.; Phlippen, P.-W.; „Neutronical and Technical Design of an Accelerator-Driven Fluid Fuel Transmuter“ in Proceedings of the International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, GLOBAL 95, Versailles, France, 11-14 September 1995, S.1472-1479
- /9/ Dincklage, R.-D.; „Apparatus for transmutation of ^{129}I “, Atomenergie-Kerntechnik 38 (1981) Nr. 3, S.225-228
- /10/ Moses Attrep, Jr.; „Accelerator Transmutation of ^{129}I “, Rep. LA-UR 920064, Los Alamos National Laboratory, Jan. 1992

- /11/ Konings, R.J.M.; et al; „Technological Aspects of Transmutation of Technetium and Iodine“, in Proc. of the Intern. Conf. and Technology Exposition on Future Nuclear Systems, GLOBAL 93, Seattle, Washington, Sept. 12-17, (1993) 1260
- /12/ Konings, R.J.M.; et al; „Irradiation tests of transmutation of the fission products technetium and iodine“, in Proceedings of the International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, GLOBAL 95, Versailles, France, 11-14 September 1995, S.1631-1637
- /13/ Seelmann-Eggebert, W. et al.; „Karlsruher Nuklidkarte“, 5. Auflage, (1981)
- /14/ IAEA; „Radioiodine removal in nuclear facilities: methods and techniques for normal and emergency situations“, Technical Reports Series No. 201, Vienna, (1980)
- /15/ Neeb, K. H.; „Chemie und Verhalten des Spaltiods im Leichtwasserreaktor“ in Nukleare Entsorgung, Band 3, Baumgärtner, F. et al, Weinheim VCH (1986)
- /16/ Neeb, K. H.; in Baumgärtner, F.; „Chemie der Nuklearen Entsorgung“, Thiemig-Taschenbücher 65, (1978), S. 56
- /17/ Holtsschmidt, H.; Bonka, H.; „Abschätzung der Emission bisher nicht identifizierter Radionuklide in der Fortluft bei Kernkraftwerken mit Druck- und Siedewasserreaktor“ im Fraser, G.; Unykx, F.; „Gaseous effluent treatment in nuclear installations“, Proceedings of a European conference, Luxembourg, 14. - 18. October 1985, ISBN 0 86010 816 3
- /18/ Schüttelkopf, H.; „Die Radioökologie von ^{129}I “, KfK Nachr. 7 (1975), S. 14 - 20
- /19/ Empfehlung der Strahlenschutzkommission zur Rückhaltung radioaktiver Stoffe bei einer Wiederaufarbeitungsanlage; vom 24.02.1983
- /20/ Merz, E.; „Wiederaufarbeitung von Kernbrenn- und Brutstoffen“, Interner Bericht KFA-ICT-IB-417/77
- /21/ Baumgärtel, G.; Huppert, K. L.; Merz, E.; „Brennstoff aus der Asche“, Verlag W. Giradet, Essen (1984)
- /22/ Henrich, E.; Hüfner, R.; Sahm, A.; „Untersuchung von Verfahrensvarianten zur Ioddesorption aus simulierter Brennstofflösung“ in Nukleare Entsorgung, Band 1, Baumgärtner, F. et al, Weinheim VCH, (1981)
- /23/ Brücher, H.; Merz, E.; „Entsorgungsstrategien für radioaktive Sonderabfälle“, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich 2099 (1986)
- /24/ Berg, R.; Schüttelkopf, H.; „Die Messung der Verteilung in und der Abgabe von I-129 aus der Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe“ in Proc. CEC Sem. Radioactive Effluents from nuclear fuel reprocessing plants, Karlsruhe, (1977), S. 81 - 94
- /25/ Mailen, J. C.; Horner, D. F.; „Removal of iodine from reactor fuel solutions as insoluble PdI_2 “, Nucl. Technol. 33 (1977), S. 260
- /26/ Hebel, W.; Cottone, G.; „Management modes for iodine-129“, Proc. CEC Mtg. Brussels, 1981, EUR 7953, Harwood Academic Publishers, Chur, Switzerland, (1982)

- /27/ Jubin, R. T.; Counce, R. M.; „Retention of iodine and nitrogen oxids in reprocessing plants“, Radioact. Waste Manage. Handb., Volume 2, Treatment of Gaseous Effluents at Nuclear Facilities (1991), S. 103 - 178
- /28/ Vikis, A. C.; Furst, D. A.; „Photochemical abatement of radioactive iodines“, Proc. 2nd annual Conf. Canadian Nuclear Soc. Ottawa, (1981), S. 386 - 391
- /29/ Mailen, J. C.; Horner, D. E.; „Removal of radioiodine from gas streams by electrolytic scrubbing“, Nucl. Technol. 30 (1976), S. 317 - 324
- /30/ Chesnè, A.; Goumondy, J. P.; Miquel, P.; Leseur, A.; CEC Seminar on Radioactive Effluents from Nuclear Fuel Reprocessing Plants, Karlsruhe (1977), S. 447
- /31/ Anav, A. et al, Französisches Patent Nr. 74, 23139, (1974)
- /32/ Burger, L. L.; Burns, R. E.; „Technical Requirements for the Control of ¹²⁹I in a Nuclear Fuels Reprocessing Plant, Rep. PNL-3186, Battelle Pacific Northwest Labs, Richland, WA (1979)
- /33/ IAEA, „Treatment, Conditioning and Disposal of Iodine-129“, Vienna, 1987
- /34/ Finney, B. C. et al, „Correlation of Radioactive Waste Treatment Costs and the Environmental Impact of Waste Effluents in the Nuclear Fuel Cycle Reprocessing Light-Water Reaktor Fuel, ORNL/NUREG/TM-6, Oak Ridge, TN, (1977)
- /35/ Broothaerts, J.; Collard, G.; Bruggeman, A.; Goosens, W. R.; Baetsle, L. H.; „Treatment and Control of Gaseous Effluents from Light-Water Reactors and Reprocessing plants“, In Proc. Symp on the Managm. of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, IAEA-SM-207/8, Vienna, 1976
- /36/ Burger, L. L.; Scheele, R. F.; „Separation of Iodine from Mercurex-Containing Scrubbing Solutions“, US Patent 416220 6; (1979)
- /37/ Nakhutin, I. E.; Smirnova, N. M.; Rastunov, I. N.; „Problem of decontamination from radioactive iodine in the USSR“, In Radioiodine Removal in Nuclear Facilities, Technical Reports Series No. 201, IAEA, Vienna, (1980)
- /38/ Pence, D. T.; Duce, F. H.; Maeck, W. J.; „Developments in the Removal of Airborne Iodine Species with Metal Substituted Zeolites“, In Proc. 12th AEC Air Cleaning Conf. (1972), S. 417
- /39/ Thomas, T. R.; Staples, B. H.; Murphy, L. P.; Nichols, J. T.; „Airborne Elemental Iodine Loading Capacities of Metal Exchanged Zeolites and a Method for Recycling Silver Zeolite“, ICP-1119, Idaho Falls, ID (1977)
- /40/ Thomas, T. R. et al; „The development of AgZ for bulk ¹²⁹I removal from nuclear fuel reprocessing plants and PbX for ¹²⁹I storage“, Proc. 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conf. Boston, 1978, Vol. 1, CONF-780819 (1978), S. 394
- /41/ Jubin, R. T.; „Organic iodine removal from simulated dissolver off-gas systems using partially exchanged silver mordenite“, Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conf. Denver, 1982, CONF-820851, (1982)

- /42/ Wilhelm, J. G.; Furrer, J.; Schultes, E.; „Head-end iodine removal from a reprocessing plant with a solid sorbent“, Proc. 14th ERDA Nuclear Air Cleaning Conf. Sun Valley, Idaho, 1976, CONF-760822, (1976), S. 458
- /43/ Wilhelm, J. G.; Schüttelkopf, H.; „Inorganic adsorber materials for trapping of fission product iodine“, Proc. 11th AEC Nuclear Air Cleaning Conf., 1972, CONF-720823, (1972), S. 540
- /44/ Burger, L. L.; Scheele, R. D.; Wiemers, K. D.; „Selection of a Form for Fixation of Iodine-129“, Rep. PNL-4045, Battelle Pacific Northwest Labs., Richland, WA (1981)
- /45/ Scheele, R. D.; „Trapping of Hydrogen Iodine“, Rep. PNL-2378-4, Battelle Pacific Northwest Labs., Richland WA, (1979), S. 52
- /46/ Schon, Th.; „Chemisches Verhalten von Jod-129 bei der Abfallkonditionierung“, Dissertation RWTH Aachen, Jül-Bericht 2834, November (1993)
- /47/ Patil, K. C.; Rao, C.N. R.; Lacksonen, J. W.; Dryden, C. E.; „The Silver Nitrate - Iodine Reaction“, J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967), S. 407
- /48/ Kikuchi, K.; Komori, Y.; Takeda, K.; „Experience of iodine removal in Tokai Reprocessing Plant“, Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf. Baltimore, 1984, Vol. 1, CONF-840806, (1985), S. 451 - 460
- /49/ Luykx, F.; Fraser, G.; „Radioactive Effluents from Nuclear Power Stations and Nuclear Fuel Reprocessing Plants in the European Community, V/326783 EN, CEC, Luxembourg (1983)
- /50/ Bernero, M.; „Iodine Filtration - Do We Have a Problem?, CONF-860820, U.S. Department of Energy and Nuclear Regulatory Commission, (1987), S.15
- /51/ Wilhelm, J.G.; Deuber, H.; „The Removal of Short-Lived Iodine Isotopes“, in Radioact. Waste Manage. Handb., Volume 2, Treatment of Gaseous Effluents at Nuclear Facilities (1991), S. 67-101
- /52/ Kovach, J.L.; „Off-gas Treatment for Fuel Reprocessing Plants“, in Radioact. Waste Manage. Handb., Volume 2, Treatment of Gaseous Effluents at Nuclear Facilities, (1991), S. 419-490
- /53/ Technische Informationen zum Sorptionsmaterial AC 6120, Süd-Chemie AG, München
- /54/ Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Anorganische Chemie, 4. Auflage, Weinheim, VCH, 1985
- /55/ Staples, B.A.; et al.; „Airborne elemental iodine loading capacities of metal zeolites and a dry method for recycling silver zeolite“, Proc. 14th ERDA Nuclear Air Cleaning Conf. Sun Valley, Idaho, 1976, Vol. 1, CONF-760822 (1976) 363.
- /56/ Modolo, G.; Odoj, R.; „Separation of iodine from AC 6120 adsorber material for transmutation“, in Proceedings of the International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, GLOBAL 95, Versailles, France, 11-14 September 1995, S. 1244 - 1251

Jül-3119
September 1995
ISSN 0944-2952